

# Lipophile Derivate linearer, primärer Polyamine und Pyrimidinderivate als potenzielle Bleichkatalysatoren

---

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften der  
Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von  
Thomas Schweitzer

Saarbrücken  
2009

Tag des Kolloquiums: \_\_\_\_\_

Dekan: \_\_\_\_\_

Berichtersteller: \_\_\_\_\_

## **Ich bedanke mich**

bei Prof. Dr. K. Hegetschweiler für das interessante Thema und die hervorragende Betreuung während meiner Arbeit,

bei der CIBA GRENZACH GmbH, insbesondere bei Dr. M. Hazenkamp und Dr. T. Wieprecht für die Bereitstellung der Liganden und den regen wissenschaftlichen Austausch sowie für die finanzielle Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre,

bei Dr. B. Morgenstern, Dr. S. Stucky, A. Goldammer, N. Koch, B. Kutzky, M. Wild und S. Wilbrand für die kritische Durchsicht dieses Manuskriptes,

bei Dr. V. Huch für das Messen der Kristalle und bei C. Neis und Dr. S. Stucky für das Lösen der Kristallstrukturen,

bei Anton „Toni“ Zashka für das Bereitstellen diverser Ligandrestbestände und die vielen hilfreichen Tipps und regen Diskussionen außerhalb der Chemie,

bei B. Tiefenbrunner für das Fernhalten vieler administrativer Aufgaben, die während einer Dissertation auf einen Doktoranden zukommen,

bei M. Fries, D. Adam und S. Wilbrand, die im Zuge ihrer Staatsexamens- bzw. Vertiefungsarbeiten wertvolle Ergebnisse zu dieser Arbeit beisteuerten,

bei A. Zashka, B. Tiefenbrunner, Dr. B. Morgenstern, Dr. S. Stucky, Dr. J. Huppert, Dr. T. Riebold, Dr. M. Bartholomä, C. Neis, M. Becker, S. Gisbrecht, B. Kutzky, Dr. J. Romba und G. Merten für die schöne Zeit,

bei PD Dr. A. Speicher und den Assistenten des Chemiepraktikums für Studierende der Human- und Zahnmedizin,

und bei meinen Eltern Irene und Gerhard, meiner Schwester Stefanie, meiner Großmutter, meiner Tante Monika, bei meiner Frau Melanie und meinem Sohn Maximilian, ohne deren Unterstützung ich all dies nicht hätte erreichen können.

## Inhaltsverzeichnis

Ich bedanke mich .....	3
Inhaltsverzeichnis.....	4
Abkürzungsverzeichnis .....	6
Ligandverzeichnis.....	7
Kurzzusammenfassung.....	8
Abstract .....	9
Zusammenfassung.....	10
Kapitel 1: Einleitung .....	12
1.1 Geschichte .....	12
1.2 Waschwirkung.....	13
1.3 Zusammensetzung moderner Waschmittel .....	14
1.4 Bleichprozesse.....	16
1.5 Zielsetzung.....	19
Kapitel 2: Pyrimidinderivate als Bleichkatalysatoren .....	20
2.1 Metallkomplexe als Katalysatoren in Bleichprozessen .....	20
2.2 Die Pyrimidinliganden C127 und C128 .....	21
2.2.1 Der Ligand C127.....	22
2.2.2 Struktur im Festkörper .....	23
2.2.3 Der Ligand C128.....	25
2.3 Gleichgewichte in Lösung .....	26
2.3.1 Potentiometrie.....	26
2.3.2 Definition der Teilchenmodelle .....	27
2.3.3 Der Ligand C127 in Lösung .....	28
2.3.4 Metallkomplexe des C127 .....	31
2.3.4.1 Metallkomplexe mit Kupfer(II) .....	31
2.3.4.2 Metallkomplexe mit Eisen(II)/(III).....	36
2.3.4.3 Metallkomplexe mit Mangan(II) .....	43
2.3.4.4 Metallkomplexe mit Zink(II) .....	49
2.3.4.5 Zusammenfassung C127 .....	52
2.3.5 Der Ligand C128 in Lösung .....	56
2.3.6 Metallkomplexe des C128 .....	58
2.3.6.1 Metallkomplexe mit Kupfer(II) .....	58
2.3.6.2 Metallkomplexe mit Eisen(II)/(III).....	61

---

2.3.6.3	Metallkomplexe mit Mangan(II) .....	66
2.3.6.4	Metallkomplexe mit Zink(II) .....	69
2.3.6.5	Zusammenfassung C128 .....	72
2.3.7	Diskussion der Ergebnisse .....	74
2.4	Simulation einer Waschflotte .....	82
2.5	Schlussfolgerung .....	93
Kapitel 3:	Derivate linearer, primärer Polyamine .....	95
3.1	Salicylderivate von trap, etab und ftab .....	95
3.1.1	Salicylderivate des 1,2,3-Triaminopropans - Synthese und Charakterisierung .....	98
3.1.2	Salicylderivate des 1,2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4-Tetraaminobutans - Synthese und Charakterisierung .....	111
3.1.3	Salicylderivate des 1,2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,4-Tetraaminobutans - Synthese und Charakterisierung .....	121
3.2	Pyridylderivate von trap etab und ftab .....	127
3.2.1	Pyridylderivate des 1,2,3-Triaminopropans - Synthese und Charakterisierung .....	128
3.2.2	Pyridylderivate des 1,2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,4-Tetraaminobutans - Synthese und Charakterisierung .....	133
3.2.3	Pyridylderivate des 1,2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4-Tetraaminobutans - Synthese und Charakterisierung .....	135
3.2.4	Zusammenfassung .....	138
3.3	Gleichgewichte in Lösung .....	139
	Titrationen in partiell wässrigen Lösemitteln .....	139
	Die Salicylderivate in Lösung .....	140
	Die Pyridylderivate in Lösung.....	222
Kapitel 4:	Experimenteller Teil .....	227
4.1	Allgemeines .....	227
4.2	Ligandsynthesen.....	232
A1	Kristallographischer Anhang.....	248
A2	Spektroskopischer Anhang.....	289
	Literaturverzeichnis .....	302

---

## Abkürzungsverzeichnis

°dh	Grad „deutscher Härte“
AcN	Acetonitril
Å	Angström [1 Å = 10 <sup>-10</sup> m]
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
d. h.	das heißt
DMSO	Dimethylsulfoxid
etc.	et cetera
Et	Ethyl-
h	Stunde
HB	“Hydrogen Bridge Bonding” - Wasserstoffbrückenbindung
I	Ionenstärke
l	Liter
LAS	lineare Alkylbenzolsulfonate
lat.	lateinisch
L	Ligand
LFSE	Ligandenfeldstabilisierungsenergie
M	Metallzentrum
Me	Methyl-
MM	Molecular Modeling
mmol	Millimol [10 <sup>-3</sup> mol]
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ORTEP	Oakridge Thermal Ellipsoid Plot
ppm	Parts per million
RT	Raumtemperatur
ROS	Reactive Oxygen Species
s	Sekunde
THF	Tetrahydrofuran
TPMS	3-(Trimethylsilyl)-1-propansulfonsäure-d <sub>6</sub> -Natriumsalz
usw.	und so weiter
WHO	World Health Organisation
x	Molenbruch
z. B.	zum Beispiel
[ ] <sub>t</sub>	Totalkonzentration

## Ligandverzeichnis

C127	6-(4-(4-Methyl-1,4-diazacyclohexan)pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-yl)pyrimidin-4-ol
C128	6-(4-(4,4-Dimethyl-1,4-diazacyclohexan)pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-yl)pyrimidin-4-ol
C194	4,4''-Bis(4,4-dimethyl-1,4-diazacyclohexan)-1'H-[2,2,':6',2'']terpyridin-4'-on
C196	4,4''-Bis(4-methyl-1,4-diazacyclohexan)-1'H-[2,2,':6',2'']terpyridin-4'-on
Me <sub>3</sub> tacn	1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan
TAED	Tetraacetylendiamin
NOBS	Nonanoylobenzolsulfonat
HEDP	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat
EDTMP	Ethylendinitriloterakis(methylenphosphonat)
DTTP	Diethylentritrilopentakis(methylenphosphonat)
NTA	Nitrilotriacetat
etab	1,2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4-Tetraaminobutan
trap	1,2,3-Triaminopropan
ftab	1,2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,4-Tetraaminobutan
pap	1,2 <i>R</i> ,3,4 <i>S</i> ,5-Pentaaminopentan
py <sub>2</sub> trap <sub>asym</sub>	N <sup>1</sup> ,N <sup>2</sup> -Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2,3-Triaminopropan
py <sub>2</sub> trap <sub>sym</sub>	N <sup>1</sup> ,N <sup>3</sup> -Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2,3-Triaminopropan
py <sub>3</sub> trap	N,N,N-Tris(2-pyridylmethyliden)-1,2,3-Triaminopropan
py <sub>2</sub> etab	N <sup>1</sup> ,N <sup>4</sup> -Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4-Tetraaminobutan
sal <sub>4</sub> etab-IMIN	N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4-Tetraaminobutan
sal <sub>2</sub> etab	N <sup>1</sup> ,N <sup>4</sup> -Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4-Tetraaminobutan
sal <sub>4</sub> etab	N,N,N,N-Tetra(2-hydroxybenzyl)-1,2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4-Tetraaminobutan
sal <sub>3</sub> trap-IMIN	N,N,N-Tris[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2,3-Triaminopropan
sal <sub>1</sub> trap	N <sup>2</sup> -Mono(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan
sal <sub>2</sub> trap	N <sup>1</sup> ,N <sup>3</sup> -Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan
sal <sub>3</sub> trap	N,N,N-Tris(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan
sal <sub>4</sub> ftab-IMIN	N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,4-Tetraaminobutan
sal <sub>4</sub> ftab	N,N,N,N-Tetra(2-hydroxybenzyl)-1,2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,4-Tetraaminobutan
TAPS	1,2,3-Tris((2-hydroxy-5-sulfobenzyl)-amino)propan

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die potenziell bleichaktiven Salicylderivate der linearen, primären Polyamine 1,2,3-Triaminopropan (*trap*), 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan (*etab*) und 1,2*S*,3*S*,4-Tetraaminobutan (*ftab*) durch Kondensation mit Salicyl-2-carbaldehyd und anschließender Reduktion der isolierten Iminintermediate synthetisiert und charakterisiert. Die Pyridylderivate wurden analog durch Alkylierung mit Pyridin-2-carbaldehyd hergestellt. Die Pyrimidinliganden 6-(4-(4-Methyl-1,4-diazacyclohexan)pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-yl)pyrimidin-4-ol (C127) und 6-(4-(4,4-Dimethyl-1,4-diazacyclohexan)pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-yl)pyrimidin-4-ol (C128) wurden von der CIBA GRENZACH GmbH synthetisiert und zur Untersuchung der Eigenschaften in Lösung zur Verfügung gestellt.

Das Koordinationsverhalten der bleichaktiven Liganden wurde in wässriger Lösung mit den Übergangsmetallen Kupfer(II), Eisen(II)/(III), Mangan(II) und Zink(II) in verschiedenen Metall zu Ligand Verhältnissen bestimmt. Hierbei zeigte sich im Falle des Mangan(II) eine deutliche Tendenz Metall-Ligand-BisKomplexe auszubilden sowie überraschend hohe Stabilitätskonstanten der Liganden mit Zink(II). Um die Teilchenverteilungen den realen Bedingungen in einer Waschflotte anzunähern wurde mit den zuvor experimentell bestimmten Stabilitätskonstanten eine vereinfachte Flotte simuliert. Diese berücksichtigte die Einflüsse von Härtebildnern, Fremdionen, den pH-Wert und reale Konzentrationsverhältnisse.

Das Verhalten der Salicyl-, respektive der Pyridylderivate der linearen, primären Polyamine wurde mit verschiedenen Übergangsmetallen bestimmt. Die Titrationsexperimente zeigten eine hohe Tendenz der Ligandsysteme tautomere Strukturen auszubilden, welche durch Molecular Modeling Experimente näher untersucht wurden.



---

## Abstract

In this work several ligands with potential laundry bleaching effect have been examined. The salicylic derivatives of the lineary, primary polyamines 1,2,3-Triaminopropane (trap), 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutane (etab) and 1,2*S*,3*S*,4-Tetraaminobutane (ftab) have been synthesized by condensation with salicyl-2-carbaldehyde followed by reduction of the isolated imineintermediates. The corresponding pyridylderivatives were synthesized similarly by use of pyridine-2-carbaldehyde as reagent. The pyrimidineligands 6-(4-(4-Methyl-1,4-diazacylohexan)pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-yl)pyrimidin-4-ol (C127) and 6-(4-(4,4-Dimethyl-1,4-diazacylohexan)pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-yl)pyrimidin-4-ol (C128) were provided by courtesy of CIBA GRENZACH GmbH to explore their behaviour in solution.

The complex formation of the bleaching active ligands in aqueous solution have been studied with the transition metals copper(II), iron(II)/(III), manganese(II) and zinc(II) in different ligand to metal ratios. The significant tendency to form bis-species in case of the manganese(II) complexes as well as unexpected high stability constants of the zinc(II) complexes were discovered. To approximate the calculated species distributions to real conditions in a suds, simulations were performed with consideration of the experimental stability constants. The influences of phosphonates, interfering ions, pH-value and real concentrations have been included.

The behaviour of the salicylic- respective pyridylderivatives of the lineary, primary polyamines in solution, has been examined with different transition metals. The experiments showed a very high tendency to form tautomeric structures, which were examined using molecular modeling techniques.

## Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit der Firma CIBA GRENZACH GmbH die beiden Pyrimidinliganden, C127 (6-(4-(4-Methyl-1,4-diazacyclohexan)pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-yl)pyrimidin-4-ol) und das an einem peripheren Piperazinstickstoffatom quaternisierte Analogon C128 (6-(4-(4,4-Dimethyl-1,4-diaza-cylohexan)pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-yl)pyrimidin-4-ol) auf ihre komplexchemischen Eigenschaften hin untersucht. Die beiden Liganden unterscheiden sich lediglich durch die Quaternisierung eines peripheren Piperazinstickstoffes voneinander, so dass ein sehr ähnliches komplexchemisches Verhalten vermutet wurde. Die Mangan(II)-Komplexe dieser Liganden können als Oxidationskatalysatoren zur Aktivierung von Wasserstoffperoxid in Wasch- und Bleichmitteln Verwendung finden. Da ein direkter Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität und der Stabilität der Mangankomplexe dieser Liganden vermutet wird, war es von besonderem Interesse das koordinationschemische Verhalten in Lösung näher zu studieren. Die Liganden wurden von der CIBA GRENZACH GmbH zur Verfügung gestellt. Es ist gelungen eine Festkörperstruktur des freien unquaternisierten Pyrimidinliganden C127 darzustellen und mittels Röntgendiffraktion zu bestimmen. Der Ligand kristallisiert als Keto-Tautomer in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  und wird durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Die Eigenschaften der Liganden wurden in wässriger Lösung mittels potentiometrischer Titration untersucht. Die  $pK_S$ -Werte sowie die Stabilitätskonstanten der Liganden mit den Übergangsmetallen Kupfer(II), Mangan(II), Eisen(II)/(III) und Zink(II) wurden bestimmt. Die Bruttostabilitätskonstanten der Ligand-Mangan(II)-Mono-Komplexe waren von besonderem Interesse und wurden zu  $\log \beta_{110}=5.18(5)$  für C127 und  $\log \beta_{110}=6.07(7)$  für das quaternisierte C128 bestimmt. Es wurde ein atypisches Verhalten in Lösung beobachtet, da die individuellen Stabilitätskonstanten im Falle des Mangan(II) mit  $\log K_1 < \log K_2$  eine deutliche Favorisierung der Bis-Komplexe bewirken. Aus den experimentell bestimmten Stabilitätskonstanten wurde unter Zuhilfenahme von externen Parametern (Wasserhärte, pH, Fremdionen, Phosphonate) die Teilchenverteilung in einer vereinfachten Waschflotte simuliert, um die experimentellen Bleichergebnisse zu interpretieren und die verschiedenen Liganden zu vergleichen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die Liganden  $sal_2etab$  ( $N^1, N^4$ -Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan),  $sal_4etab$  (N,N,N,N-Tetra(2-hydroxybenzyl)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan),  $sal_3trap$ -IMIN (N,N,N-Tris[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2,3-Triaminopropan),  $sal_1trap$  ( $N^2$ -Mono(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan),  $sal_2trap$  ( $N^1, N^3$ -Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan),  $sal_3trap$  (N,N,N-Tris(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan) und  $sal_4ftab$  (N,N,N,N-Tetra(2-hydroxybenzyl)-1,2*S*,3*S*,4-Tetraaminobutan) als Salicylivate der linearen, primären Polyamine trap, etab und ftab durch Kondensation mit

Salicyl-2-carbaldehyd und anschließender Reduktion der isolierten Iminintermediate  $\text{sal}_4\text{etab-IMIN}$  (N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2R,3S,4-Tetraaminobutan),  $\text{sal}_3\text{trap-IMIN}$  (N,N,N-Tris[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2,3-Triaminopropan) und  $\text{sal}_4\text{ftab-IMIN}$  (N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2S,3S,4-Tetraaminobutan) synthetisiert und charakterisiert. Die Pyridylderivate  $\text{py}_2\text{trap}_{\text{asym}}$  (N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2,3-Triaminopropan),  $\text{py}_2\text{trap}_{\text{sym}}$  (N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2,3-Triaminopropan),  $\text{py}_3\text{trap}$  (N,N,N-Tris(2-pyridylmethyliden)-1,2,3-Triaminopropan),  $\text{py}_2\text{ftab}$  N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2S,3S,4-Tetraaminobutan und  $\text{py}_2\text{etab}$  N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2R,3S,4-Tetraaminobutan wurden durch reduktive Alkylierung mit Pyridin-2-carbaldehyd ohne Isolierung der Iminzwischenstufen hergestellt. Strukturen im Festkörper konnten von den freien Iminliganden  $\text{sal}_3\text{trap-IMIN}$ ,  $\text{sal}_4\text{etab-IMIN}$ ,  $\text{sal}_4\text{ftab-IMIN}$  selbst, als auch in Form von Metallkomplexen erhalten werden. Das [Fe(III)H<sub>3</sub>sal<sub>3</sub>trap-IMIN] kristallisiert als rote Prismen in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc<sub>a</sub> und wird trigonal prismatisch über eine N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Mischkoordination gebunden. Das zweikernige [Mn(III)<sub>2</sub>sal<sub>4</sub>etab-IMIN(AcN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n. Die Mangan(III)-Zentren werden jeweils oktaedrisch in einer N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Mischkoordination komplexiert, wobei die axialen Positionen jeweils von Acetonitrilmolekülen besetzt werden. Ein ähnliches Koordinationsverhalten wurde im Falle des [Fe(III)<sub>2</sub>sal<sub>4</sub>etab-IMIN(DMSO)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Komplexes gefunden. Von den Pyridylderivaten  $\text{py}_2\text{trap}_{\text{asym}}$  und  $\text{py}_2\text{etab}$  konnten zwei Metallkomplexe als Festkörperstrukturen erhalten werden. Das [Co(III)py<sub>2</sub>trap<sub>asym</sub>Cl](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit zwei Perchloratanionen zum Ladungsausgleich. Das Kobalt(III)-Zentralkation wird oktaedrisch von allen fünf Stickstoffdonoren des Liganden gebunden, die sechste Koordinationsstelle wird durch ein Chloridanion besetzt. Das zweikernige [Cu<sub>2</sub>py<sub>2</sub>etabBr<sub>4</sub>] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ . Die beiden Kupfer(II)-Kationen werden in einem leicht verzerrten quadratisch pyramidalen Koordinationsmodus von drei Stickstoffdonoren und zwei Bromidanionen gebunden.

Die Eigenschaften der Liganden in Lösung wurde durch potentiometrisch Titration zum Teil im partiell wässrigen Medium DMSO/Wasser im Molenbruch  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  durchgeführt. Die pK<sub>S</sub>-Werte der Liganden, sowie die Stabilitätskonstanten mit ausgewählten Übergangsmetallkationen wurden experimentell bestimmt. Um das individuelle Deprotonierungsschema des Liganden [H<sub>3</sub>sal<sub>3</sub>trap]<sup>3+</sup> genauer zu untersuchen wurde eine <sup>1</sup>H-NMR Titration durchgeführt. Hierbei zeigte sich die hohe Tendenz des Liganden tautomere Strukturen auszubilden, welche mit Hilfe von Molecular Modeling Experimenten eingehend untersucht wurden. Die Ergebnisse aus den MM Berechnungen lieferten wertvolle Hinweise auf die Koordinationschemie der Derivate der linearen, primären Polyamine, so dass MM Berechnungen für alle Salicylderivate durchgeführt wurden.

# Kapitel 1: Einleitung

## 1.1 Geschichte

Eine fast 4500 Jahre alte Keilschrift auf einer sumerische Tontafel, gefunden in Girsu (dem heutigen Tello) gelegen im Grenzgebiet zwischen Iran und Irak, belegt die historisch älteste Rezeptur für ein einfaches Waschmittel. Die Anleitung beschreibt das genaue Mischungsverhältnis pflanzlicher oder tierischer Öle mit Pflanzenasche („al-quali“, der Ursprung des Wortes alkalisch<sup>1</sup>, Hauptbestandteil: Kaliumcarbonat) und das anschließende Verkochen zur Herstellung einer Seife<sup>2</sup>. Die Seife wurde jedoch nicht zur Reinigung, sondern für Heilzwecke eingesetzt. Die Rezeptur wurde von den Ägyptern wie den Griechen übernommen, jedoch erst im antiken Rom wurde die reinigende Wirkung der Seife erkannt. Im 7. Jahrhundert nach Christus wurde von den Arabern erstmals Öl mit Lauge verkocht und somit die Seife in ihrer heutigen Form geschaffen. Verheerende Epidemien sensibilisierten die Menschen für Hygiene und verhalfen die Seifenherstellung zu einem wichtigen Wirtschaftszweig zu entwickeln.

Die vollsynthetische Sodaproduktion nach *Nicolas Leblanc* von 1790<sup>3</sup> und die verfeinerte und umweltschonendere Methode nach *Ernest Solvay* von 1861<sup>4</sup> führten gegen Ende des 19. Jahrhunderts zu den ersten kommerziellen Waschpulvern zur Textilreinigung. Durch Kombination von Wasch- und Bleichmitteln wurde 1907 das erste selbsttätige Waschmittel erhältlich: *Persil*<sup>®5</sup>. Der Markenname setzt sich aus den Hauptkomponenten Perborat und Natriumsilikat ab, die Kombination aus Bleiche und Wasserenthärter sollte den Arbeitsschritt der „Rasenbleiche“<sup>[1]</sup> oder die bis dato verbreitete Chlorbleiche ersetzen und somit den Waschvorgang erleichtern.

Bis in die 30er Jahre des 20. Jahrhunderts blieb Seife das Waschmittel der Wahl, bis sie langsam durch synthetische Tenside ersetzt wurde. Mit dem Produkt *Fewa*<sup>®6</sup> (Feinwaschmittel) kam 1937 erstmals ein „modernes“ Waschmittel auf den Markt. Die waschaktiven Substanzen, Fettalkoholsulfate, sind unempfindlicher gegen hartes Wasser und bilden keine schwerlöslichen Kalkseifen aus.

Die Erfindung und flächendeckende Einführung der Waschmaschine in den 1960er Jahren stellt einen weiteren Meilenstein in der Entwicklung der Waschmittel dar.

---

<sup>[1]</sup> Bei der Rasenbleiche wird das Waschgut durch Auslegen auf dem Rasen dem Sonnenlicht (UV-Licht) ausgesetzt, wobei geringe Anteile an Wasserstoffperoxid und Ozon entstehen, die eine Bleiche bewirken.

Wäschewaschen war bis zu diesem Zeitpunkt körperliche Schwerstarbeit mit vielen arbeitsintensiven Schritten: Über Nacht wurde die Wäsche eingeweicht, anschließend ausgiebig gekocht, mit Waschbrett und Bürste bearbeitet, gespült und wenn möglich noch in der Sonne gebleicht. Diese Arbeiten werden heute zu fast 95% von der Waschmaschine vollautomatisch erledigt, was jedoch auch an das verwendete Waschmittel neue Anforderungen stellt.

## 1.2 Waschwirkung

Ziel des Waschvorganges ist die Entfernung aller Anschmutzungen auf der Faser, wobei unterschiedliche Anschmutzungen auch verschieden behandelt werden müssen. Wasserlöslicher Schmutz stellt hierbei die geringsten Anforderungen an ein Waschmittel, problematischer sind lipophile Schmutzpartikel, da diese nicht durch das Lösemittel Wasser benetzt und somit von der Faser gewaschen werden können. Um diese Anschmutzungen zu entfernen benötigt man einen Lösevermittler, der die wasserunlöslichen Schmutzpartikel in eine wasserlösliche Form überführt. Man bezeichnet solche Reagenzien, die eine oberflächenaktive bzw. grenzflächenaktive Wirkung aufweisen als Tenside (von lat. Tensus = Spannung). Der Grundaufbau eines Tensides beinhaltet zwei funktionale Enden, eine hydrophile Kopfgruppe und einen lipophilen, in der Regel langkettigen Alkylrest. Die Waschwirkung besteht darin, dass die lipophile Alkylkette die (lipophilen) Anschmutzungen ummantelt und sich an deren Oberfläche die polaren, hydrophilen Kopfgruppen anlagern. Durch diesen Vorgang wird die Grenzflächenspannung zwischen Schmutzpartikel und Lösemittel herabgesetzt, die Anschmutzung wird durch Wasser benetzbar. Ab einer gewissen Grenzkonzentration von Tensid im Schmutzpartikel entstehen einzelne kugelförmige, als Micellen bezeichnete Kompartimente, die dann durch mechanische Einwirkungen auf das Waschgut in die Waschflotte heraus gespült werden können.

Man unterscheidet vier verschiedene Arten von Tensiden:

1. *Anionische Tenside*,

die wirtschaftlich bedeutendsten Vertreter, da sie preiswert in der Herstellung und reinigungsintensiv sind. Typische Verbindungen dieser Substanzklasse sind die Seifen ( $\text{R-COO}^- \text{Na}^+$ ), Alkansulfonate ( $\text{R-SO}_3^- \text{Na}^+$ ), Fettalkoholsulfate ( $\text{R-O-SO}_3^- \text{Na}^+$ ), Fettalkoholpolyglykolphosphate ( $\text{R-CH}_2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{-PO}_3\text{H}^- \text{Na}^+$ ) und die linearen Alkylbenzolsulfonate ( $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ ) auch als LAS abgekürzt.

### 2. *Kationische Tenside,*

bei denen das Kation die grenzflächenaktiven Eigenschaften besitzt (polare Kopfgruppe). Sie lagern sich an negativ geladene Oberflächen an und werden meist zur Nachbehandlung gewaschener Textilien eingesetzt (Weichspüler). Typische Vertreter sind quartäre Ammoniumverbindungen ( $R_4N^+Cl^-$ ) wie das Distearyl-dimethylammoniumchlorid (sog. Avivagen).

### 3. *Amphotenside,*

sie tragen mehrere funktionelle Gruppen und enthalten sowohl positive als auch negative Ladungen in einem Molekül, wie zum Beispiel das Alkylbetain ( $R-(N(CH_3)_2-CH_2-COO^-)$ ). Je nach Bedingungen des Lösemittels (pH-Wert) können diese Gruppen anionischen als auch kationischen Charakter aufzeigen. Sie zeigen gutes Dispergiervermögen für Kalkseifen, gute Haut- und Schleimhautverträglichkeit sowie antimikrobielle Eigenschaften. Haupteinsatzgebiet dieser Tenside sind Shampoos und Badepräparate.

### 4. *Nichtionische Tenside,*

sie unterscheiden sich grundlegend von den bisher vorgestellten Tensidklassen, da sie nicht in der Lage sind in Ionen zu dissoziieren. Die Fett- und Wasserlöslichkeit wird durch polare aber undissoziierbare funktionelle Gruppen hervorgerufen. Typische Vertreter sind Polymerisationsprodukte aus Polyethylenglykoleinheiten an organischen Resten wie Fettsäuren, Fettalkohole oder Alkylreste (also formal Polyglykolether). Je nach Länge der Glykolkette, oder der Art der Reste ändern sich Hydrophilie und Hydrophobie des Tensides. Anwendungen sind neben Wasch- und Reinigungsmitteln auch Emulgatoren im Kosmetik- und Lebensmittelsektor.

## 1.3 Zusammensetzung moderner Waschmittel

Heutige, moderne Waschmittel sind spezielle Rezepturen, die auf bestimmte, genau umrissene Anwendungsgebiete hin ausgerichtet sind. Man unterscheidet Vollwaschmittel, Feinwaschmittel und Colorwaschmittel, sowie Waschmittel für Spezialanwendungen, alle unterschiedlich in der Zusammensetzung der Komponenten, die im Waschprozess bestimmte Aufgaben zu erfüllen haben. Allen gemeinsam ist das Hauptanliegen, die Schmutzentfernung, die jedoch aufgrund der Unterschiedlichkeit der Anschmutzungen (Fett, Pigmentflecken, Phenole, etc.) und den Anforderungen der Textilfaser (Art der Faser,

Waschtemperatur, chemische wie mechanische Belastbarkeit, uvm.) genau abgestimmt sein muss. Ziel ist durch abgestimmte Rezeptur der Waschmittelkomponenten, einen hohen Reinigungseffekt bei möglichst niedrigen Temperaturen und möglichst wenig Schädigung der Faser zu erreichen.

Die Zusammensetzung eines solchen Waschmittels besteht aus vier Klassen von Grundkomponenten:

### 1. *Tenside*

Sie stellen die Gruppe der waschaktiven Substanzen und umfassen einen Anteil von 10 bis 20% des Waschmittels. Je nach Anwendungsgebiet unterscheiden sie sich in den Anteilen von anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen Tensiden (siehe Kapitel 1.2 Waschwirkung).

### 2. *Builder*

Gerüststoffe (Builder) sind Substanzen die mehrwertige Ionen binden (Wasserenthärter) und somit eine optimale Aktivität der Tenside gewährleisten. Etwa 28-63% des Waschmittels werden durch die Gerüststoffe gestellt. Bis in die 1970er Jahre war Pentanatriumtriphosphat (Natriumtripolyphosphat  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) das Synonym für Builder, wurde aber bedingt durch den entscheidenden Beitrag dieser Substanz an der Eutrophierung der Oberflächengewässer sukzessive durch phosphatfreie Verbindungen wie Zeolith A ersetzt. Die heutigen Waschmittel enthalten Gerüstsysteme aus Zeolith A (20-25%), Soda (5-15%) und Polycarboxylat (2-5%).

### 3. *Bleiche*

Bleichmittel stellen etwa 10-33% der Rezeptur. Heutige Waschmittel enthalten Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, wie Natriumperborat oder Natriumpercarbonat, welche bei höheren Temperaturen ( $> 60^\circ\text{C}$ ) durch Sauerstoffabgabe bleichend wirken. Durch den Zusatz von Bleichaktivatoren wie z.B. TAED (Tetraacetyl-ethylendiamin) lässt sich die Bleichwirkung bei niedrigen Temperaturen beschleunigen und die Bildung intensiv bleichender organischer Persäuren (Peroxi-carbonsäuren  $\text{R-CO-OOH}$ ) katalysieren.

#### 4. Hilfsstoffe

Um die Waschwirkung weiter zu verstärken werden 0.3-21.5% an Hilfsstoffen zugesetzt. *Enzyme* (Proteasen) zur Entfernung eiweißhaltiger Anschmutzungen gerade bei niedrigen Temperaturen von 35 - 65°C. *Optische Aufheller*, Substanzen, die UV-Licht absorbieren und einen großen Teil als blaues Licht wieder emittieren um den „Weißeindruck“ der Wäsche zu verstärken. *Schmutzträger*, Substanzen mit hohem Schmutztragevermögen, die den von der Faser abgelösten Schmutz möglichst lange schwebend in der Waschflotte halten wie zum Beispiel Carboxymethylcellulose (CMC). *Schaumregulatoren*, in der Regel langkettige Seifen oder Silicone zur Reduzierung des Schaums. *Korrosionsinhibitoren*, wie Natriumsilikat, *Stellmittel*, zur besseren Handhabung und Lagerung wie Natriumsulfat. *Duft- und Farbstoffe*, um den individuellen Charakter und die Akzeptanz des Produktes zu steigern, jedoch ohne waschaktive Wirkung.

## 1.4 Bleichprozesse

Das Bleichen von unerwünschten Chromophoren auf Papier, Pulpe und Textilien gehört heute zu den wichtigsten Oxidationsprozessen in der Chemie<sup>7</sup>. Die Entfärbung kann oxidativer oder reduktiver Natur sein wobei der Chromophor entweder abgebaut, in eine wasserlösliche Form überführt, oder sein Absorptionsspektrum in den nicht sichtbaren Bereich verschoben wird. Verbreitete Bleichmittel sind chlorbasierte Oxidationsmittel, Wasserstoffperoxid, Ozon und Persäuren, wovon letztere beim Bleichen von Textilien die größte Bedeutung besitzen. Eine wirtschaftliche Betrachtung zeigt die enorme Relevanz der Bleiche: Etwa 60% der globalen Wasserstoffperoxidproduktion (Produktionsvolumen ca. 2.2 Millionen Tonnen pro Jahr) werden für die Entfernung von Chromophoren verwendet<sup>8</sup>.

Die bleichende Wirkung von Chlor respektive des Hypochlorits wurde erstmals 1789 von dem französischen Arzt und Chemiker *Claude-Louis Berthollet* entdeckt und flächendeckend als Bleichmittel in der Textilindustrie eingeführt. Die alkalische Lösung des Hypochlorits, welche seit 1792 industriell hergestellt wird, erhielt ihren Namen nach dem Herstellungsort und ist bis heute als „Eau de Javel“ ein sehr beliebtes Bleich- und Desinfektionsmittel. Die Bleiche von Flecken auf Textilien durch Zusatz eines Bleichmittels ist seit dem frühen 20. Jahrhundert bekannt. Natriumperborat wurde bis in das späte 20. Jahrhundert als Wasserstoffperoxidlieferant in Waschmitteln eingesetzt, bis sich die Problematik der schlechten Klärbarkeit der natriumhydrogenborathaltigen Waschabwasser, die wie die Phosphate zur Eutrophierung der Gewässer beitragen, aufzeigte. Durch Einsatz von



Natriumpercarbonat statt des Perborates wurde diese Problematik entschärft, jedoch wurden befriedigende Bleichergebnisse nur bei hohen Temperaturen von 70-90°C erhalten<sup>9</sup>. Durch den Einsatz organischer Peroxycarbonsäuren kann die Bleichtemperatur auf einen Bereich von 40-60°C abgesenkt werden, was neben der enormen Energieeinsparung einen gewebeschonenden Effekt bewirkt. Aufgrund der vielfach geringen Stabilität organischer Persäuren, bedient man sich gewisser Precursorsysteme, wie beispielsweise Tetraacetylen-diamin (TAED) oder Nonanoylobenzolsulfonat (NOBS), welche in der Lage sind die Persäuren erst während des Waschvorganges freizusetzen und somit als Bleichaktivatoren fungieren. Ein weiteres System zur effektiven Bleiche sind chlorbasierte Bleichmittel auf der Basis von Hypochlorit, wie das bereits erwähnte „*Eau de Javel*“. Da diese jedoch die Textilfaser schädigen, als auch die erwünschten Farbstoffe bleichen, werden sie weniger häufig eingesetzt<sup>7</sup>.

Betrachtet man die Bleichreaktionen im Hinblick auf die Entfernung von Flecken, muss man eine Unterscheidung der zu bleichenden Chromophore treffen. Prinzipiell unterscheidet man zwei Arten von Flecken, die durch Bleiche entfernt werden können: Hydrophile Chromophore (Tee-, Wein- und Fruchtflecken) und hydrophobe Chromophore (ölige Rückstände). Die Mechanismen der Bleiche dieser, häufig als Polyphenolverbindungen auftretenden Chromophore<sup>10</sup>, sind nur wenig aufgeklärt. Eine Beteiligung von Singulett-Sauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ) und Radikalen scheint eher unwahrscheinlich; ein von *Griffith et al.* vorgeschlagener Mechanismus formuliert aus Wasserstoffperoxid, bzw. Persäuren generierte Nucleophile, welche an den Chromophor angreifen, Epoxide ausbilden und nach Ringöffnung nichtfarbige Dirole ausbilden<sup>11</sup>. Die hydrophoben Flecken zeichnen sich durch eine große Varianz ihres chemischen Aufbaus aus. Beispiele wären die labilen, leicht durch molekularen Sauerstoff ( $^3\text{O}_2$ ) oxidierbaren Carotinoide<sup>12,13</sup> ( $\beta$ -Carotin, Lycopin) oder das bei hohen pH-Werten durch Metallkationen abbaubare Curcumin<sup>14</sup> aus Curry.

Allen konventionellen Bleichen gemeinsam ist die mögliche Schädigung der Farbe oder der Faser eines Textils bei wiederholter Anwendung<sup>15</sup>. Gerade die gebräuchlichste Textilfaser, die Baumwolle, wird durch oxidativen Abbau der Cellulose<sup>16</sup> geschwächt, so dass mechanische Schäden am Textil entstehen.

Sauerstoffbasierende Bleichsysteme, wie Wasserstoffperoxid oder Persäuren zeigen ausgeprägte Reaktivitätsschwankungen je nach Zusammensetzung der Waschlauge in Bezug auf den Gehalt an Übergangsmetallkationen (im Leitungswasser, im Waschmittel, oder auf der Faser selbst). Diese katalysieren die Bildung von höchstreaktiven Superoxid- ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) oder Hydroxylradikalen ( $\text{HO}^{\cdot}$ ) und/oder hochoxidierten Oxometallverbindungen. Derartige Spezies können bedingt durch ihre hohe Reaktivität große Schäden am Textil verursachen, so dass zur Minderung dieses Effekts sogenannte Sequestranten (HEDP,

EDTMP, DTTP, NTA zugesetzt werden, welche freie Übergangsmetallkationen binden können.

Die Komplexität eines derartigen Bleichsystems stellt hohe Anforderungen an das verwendete Katalysatorsystem um eine schonende, effektive Bleichwirkung, bei vertretbarer Schädigung am Textil zu gewährleisten.

## 1.5 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die koordinationschemische Untersuchung zweier von der CIBA GRENZACH GmbH zur Verfügung gestellte Pyrimidinliganden in Lösung. Die Komplexbildungseigenschaften der Pyrimidinderivate mit verschiedenen Übergangsmetallen sollte aufgeklärt werden, wobei besonderes Interesse auf den für katalytische Anwendungen notwendigen Mono-Komplexen mit Mangan(II) lag. Hierzu mussten zuerst die  $pK_S$ -Werte der Liganden und anschließend die Komplexbildungskonstanten mittels potentiometrischer Titration bestimmt werden. Die Ligandsysteme sollten mit bereits bekannten Daten ähnlicher Systeme verglichen werden. Aus den experimentell ermittelten Daten sollte unter Zuhilfenahme externer Parameter eine Waschflotte simuliert werden, welche die Teilchenverteilungen den realen Bedingungen annähert und somit eine Interpretation der Bleichleistung der Katalysatoren ermöglicht.

Die linearen, primären Polyamine 1,2,3-Triaminopropan (*trap*), 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan (*etab*) und 1,2*S*,3*S*,4-Tetraaminobutan (*ftab*) wurden bereits von A. Zimmer<sup>17</sup> eingehend untersucht. Durch ihre Sterik sind diese Liganden (mit Ausnahme des *trap*) nicht in der Lage mit allen Stickstoffdonoren an ein und das selbe Metallzentrum zu binden und somit prädestiniert, mehrkernige Metallkomplexe oder sogar Koordinationspolymere auszubilden<sup>18</sup>. Mehrkernige Komplexe, bei denen die gebundenen Metallzentren über noch freie Koordinationsstellen verfügen zeigen oft hohe katalytische Aktivitäten bezüglich z.B. der Peroxidaktivierung in Bleichprozessen. Durch geeignete Derivatisierung mit Salicyl- und Pyridylresten sollte versucht werden, die Zähigkeit der Liganden zu erhöhen und den Einfluss der Substituenten auf das komplexchemische Verhalten zu untersuchen. Die Tendenz mehrkernige Komplexe auszubilden, ist im Hinblick auf katalytische Eigenschaften von besonderem Reiz, da beim Einbau mehrerer Lewis-saurer Zentren in eine molekulare Struktur synergistische Effekte möglich werden. Eine geeignete Syntheseroute zur Derivatisierung der linearen, primären Polyamine sollte entwickelt werden, eine Strukturaufklärung der dargestellten Produkte sollte mittels NMR-Methoden und falls möglich mittels Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die  $pK_S$ -Werte sowie die Komplexbildungskonstanten mit verschiedenen Übergangsmetallkationen der Derivate in Lösung sollten potentiometrisch bestimmt werden. Die Titrations sollten, je nach Löslichkeit des Liganden, im wässrigen oder partiell wässrigen Medium DMSO/Wasser vom Molenbruch  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  erfolgen. Die experimentellen Daten sollten verglichen werden.

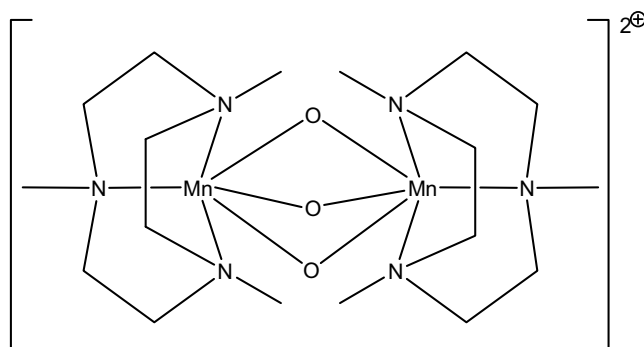
## Kapitel 2: Pyrimidinderivate als Bleichkatalysatoren

### 2.1 Metallkomplexe als Katalysatoren in Bleichprozessen

Kommerziell eingesetzte Waschmittel enthalten neben den Tensiden, Seifen, Wasserenthärtern, Waschkalkalien und Duftstoffen einen Anteil an Bleichmittelzusätzen, welche dazu dienen unerwünschte Farbflecken und Vergilbungen aus dem Textil zu entfernen. In heutigen Vollwaschmitteln werden hauptsächlich sauerstoffbasierende Bleichen wie Natriumperborat eingesetzt. Da diese erst bei höheren Temperaturen eine wirksame Bleichwirkung aufweisen, aus wirtschaftlicher und ressourcenschonender Sicht jedoch niedrige Waschttemperaturen bevorzugt werden, muss ein geeigneter Katalysator zugesetzt werden, um die Bleichaktivität zu erhöhen.

Bereits seit den 1980er Jahren ist die Verwendung von Metallsalzen im Waschprozess bekannt und wurde vielfach patentiert. Besonders die Beobachtung der Aktivierung von Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Mangansalzen in natriumcarbonathaltigem Waschmittel war von besonderem Interesse<sup>19</sup>. Deren Anwendung war jedoch trotz guter Bleichwirkung bedingt durch die Bildung von Braunstein eingeschränkt. Durch den Einsatz manganbeladener Zeolithe, welche das Mangansalz langsam während des Waschprozesses freisetzen, kann die Ablagerung von Mangandioxid unterdrückt werden<sup>20</sup>.

Eine Vielzahl verschiedener organischer Liganden, deren Eisen-, Kupfer-, oder Kobaltkomplexe die Aktivität von Wasserstoffperoxid erhöhen sollen und damit einhergehend die Bleichwirkung verbessern, wurden patentiert<sup>21,22,23</sup>, wobei kein System die Praxisreife erreichte. Der erste kommerziell eingesetzte Manganbleichkatalysator, das zweikernige  $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]^{2+}$  ( $\text{Me}_3\text{tacn}$  = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan), wurde erstmals 1988 von *Wiegardt et al.* beschrieben<sup>24</sup>, 1990 patentiert und anschließend in Waschmitteln eingesetzt (siehe Abb. 1). Der Bleichkatalysator zeigt eine sehr hohe Bleichaktivität bei niedrigen Temperaturen (40°C) auf Tee-, Wein-, Obst- und Curryflecken unter Verwendung von Wasserstoffperoxid bei pH-Werten zwischen 9 und 11. Einhergehend mit der hohen Bleichleistung wurde auch eine starke Schädigung des Textilgewebes beobachtet, welche die erwartete Lebensdauer bestimmter Buntwäschestücke stark verkürzte, so dass das Produkt wieder vom Markt genommen wurde.  $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]^{2+}$  findet heute noch, aufgrund seiner hervorragenden Bleichleistung auf Teeflecken in einigen Maschinen- geschirrspülmitteln Einsatz.

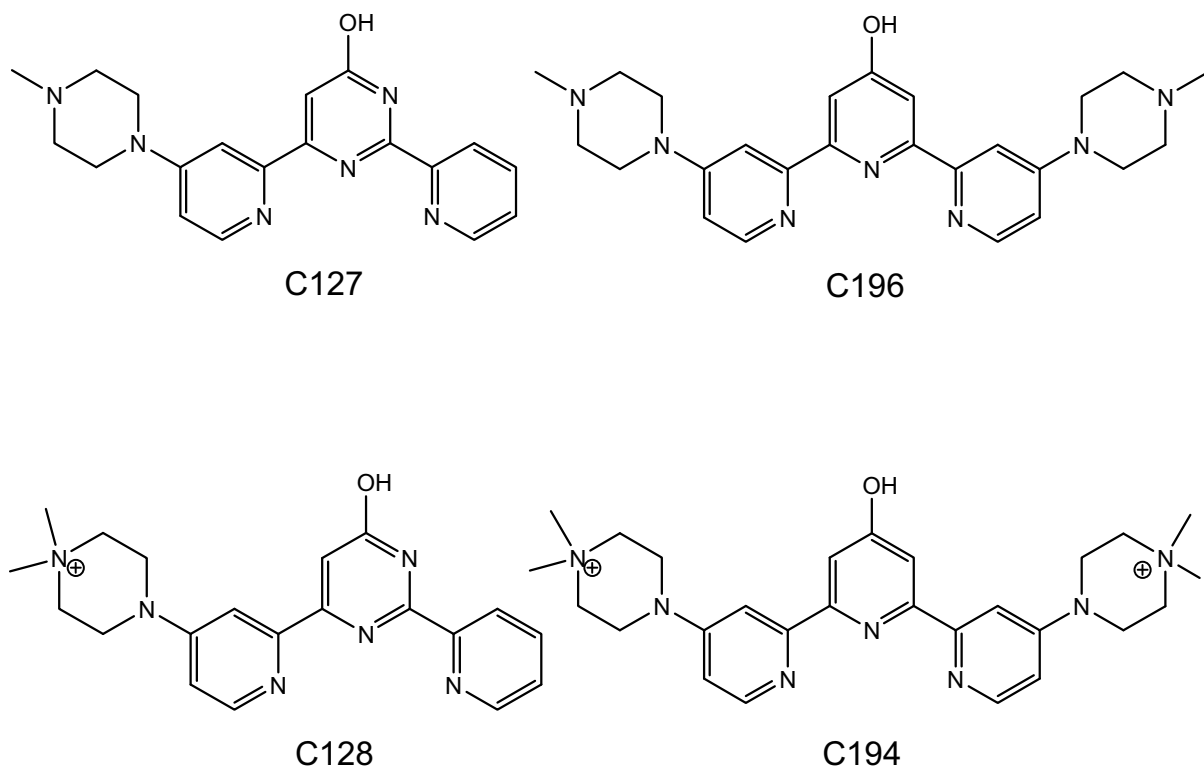


**Abb. 1** Der kommerziell eingesetzte, zweikernige  $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]^{2+}$  Komplex. ( $\text{Me}_3\text{tacn}$  = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan).

In Kooperation mit der CIBA GRENZACH GmbH wurden in dieser Arbeit zwei potenzielle Bleichkatalysatoren (C127 und C128) auf ihr komplexchemisches Verhalten hin untersucht, da ein direkter Zusammenhang zwischen der Stabilität der Metall-Ligand-Komplexe und ihrer katalytischen Aktivität vermutet wird.

## 2.2 Die Pyrimidinliganden C127 und C128

Die Pyrimidinderivate C127 und C128 stellen zwei Derivate aus einer Reihe von CIBA untersuchten Liganden dar, deren Mangan(II) Komplexe bleichaktive Wirkung zeigen. Sie sind eng strukturverwandt mit den Terpyridinderivaten C194 und C196 (siehe Abb. 2), welche eingehend von *T. Riebold*<sup>38</sup>, ebenfalls in Kooperation mit CIBA GRENZACH GmbH untersucht wurden und hohe katalytische Aktivität im Bleichprozess aufweisen. Die strukturellen Unterschiede beider Ligandsysteme bestehen einerseits durch die Einführung eines weiteren Stickstoffatoms in den zentralen aromatischen Ring (Transformation Pyridin zu Pyrimidin), andererseits in den Piperazin-Seitenketten, die im Falle der Pyrimidinderivate asymmetrisch (bei den Terpyridinen symmetrisch) an einem peripheren Pyridinring (bei den Terpyridinen an beiden peripheren Ringen) erfolgt. Die Pyrimidinliganden C127 und C128 wurden von der CIBA GRENZACH GmbH wie in der Patentschrift WO2004039934<sup>25</sup> synthetisiert und zur Untersuchung der koordinationschemischen Eigenschaften in Lösung zur Verfügung gestellt.



**Abb. 2** Vergleich der Pyrimidinliganden C127 und C128 mit ihren Terpyridinanaloga C194 und C196 zur Darstellung der strukturellen Ähnlichkeit beider Ligandensysteme.

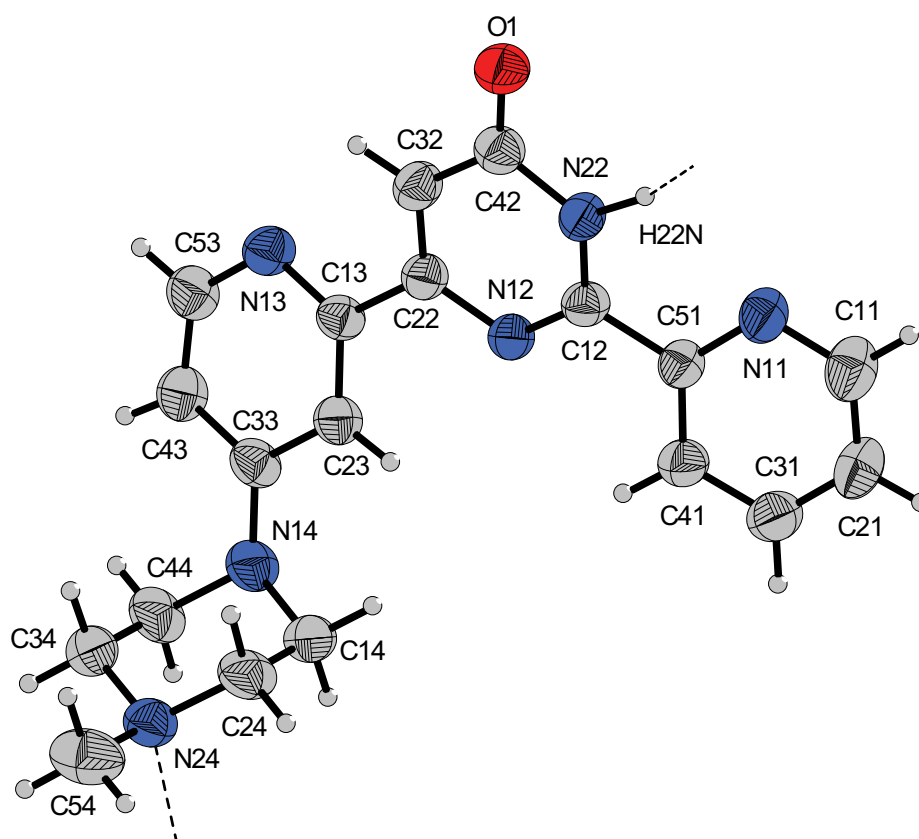
### 2.2.1 Der Ligand C127

Der Ligand C127 ist ein funktionalisiertes Pyrimidinderivat, welches von CIBA zur Verfügung gestellt wurde. Die Funktionalisierung umfasst eine Hydroxyfunktion in 4-Position des Pyrimidinringes, einen Pyridinrest an der 2-Position sowie einen 4-Methylpiperazinrest tragenden Pyridinring an Position sechs. Die Derivatisierung dient einerseits der Erhöhung der Polarität und somit Löslichkeit des Liganden in Wasser, andererseits fungieren sie auch als potenzielle Ankergruppen, die eine Anbindung an das zu bleichende Substrat (Textilfaser) erleichtern und dadurch die katalytische Aktivität erhöhen können.

## 2.2.2 Struktur im Festkörper

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen Einkristalle des freien Pyrimidinliganden C127 zu erhalten. Die Einkristalle zur Röntgenstrukturbestimmung wurden aus einer Lösung des Liganden in DMSO- $d_6$  erhalten. Nach einigen Tagen kristallisiert der freie Ligand als kleine farblose Prismen aus.

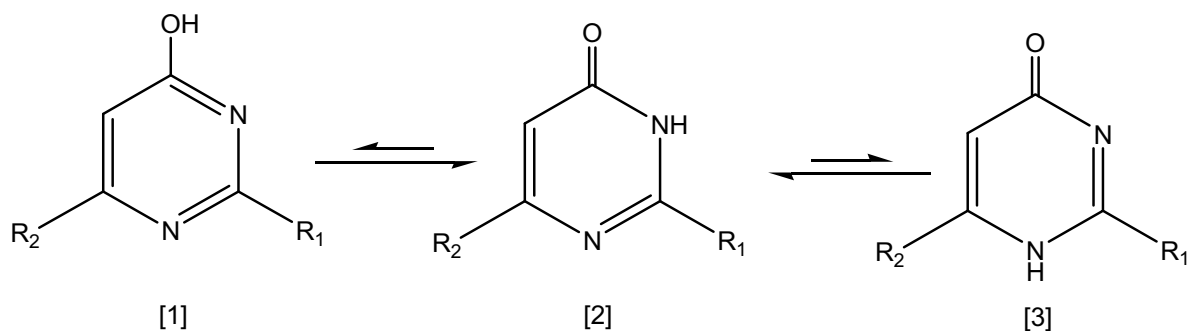
Der Ligand kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc $a$ .



**Abb. 3** ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von C127. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die abgebildeten Wasserstoffatome sind mit willkürlich festgelegtem Radius vorgegeben. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind als punktierte Linien dargestellt.

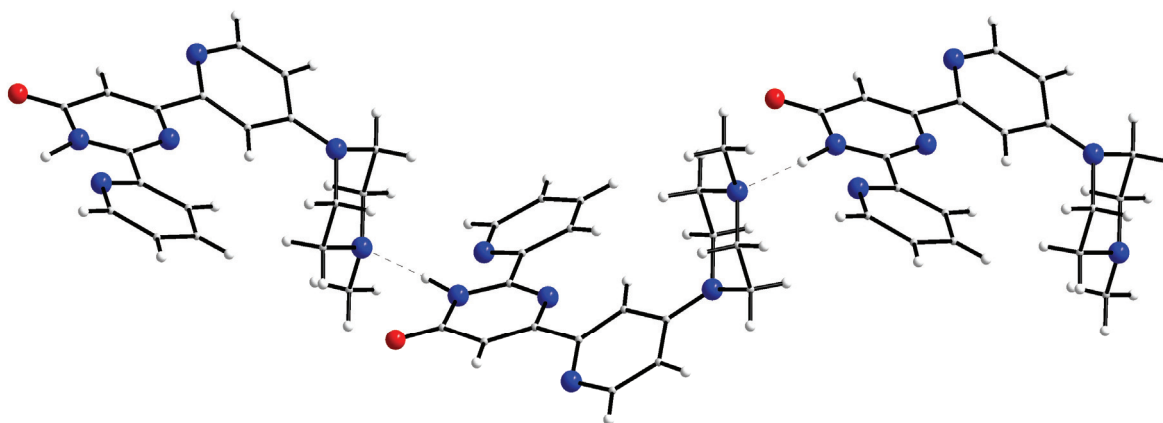
Der 4-Hydroxypyrimidin-Grundkörper bildet mit den beiden Pyridinresten annähernd eine Ebene mit den Torsionswinkeln Pyridinring 1 (N11 bis C51) zu Pyrimidinring von  $15.2^\circ$ , Pyridinring 2 (N13 bis C53) zum Pyrimidinring von  $20.8^\circ$  und Pyridinring 1 zu Pyridinring 2 von  $18.8^\circ$ . Der 4-Methylpiperazinrest nimmt zu dieser Ebene eine orthogonale Position ein. Die Struktur ist durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen von einem protonierten

Stickstoffatom des Pyrimidinringes (N22) zu dem endständigen Stickstoffatom des Piperazinrestes (N24) stabilisiert. Bedingt durch die Ausbildung dieser Wasserstoffbrückenbindung liegt das Stickstoffatom N22 protoniert vor und begünstigt somit das Tautomer [2] des 4-Hydroxypyrimidins (siehe Abb. 4).



**Abb. 4** Tautomerie des 4-Hydroxypyrimidins.

Die beiden Stickstoffatome der Pyridinringe N11 und N13 zeigen in Richtung des Carbonylsauerstoffatoms O1 des zentralen Pyrimidinringes. Die Ausrichtung des linken Pyridinringes 2 wird einerseits durch den sterisch sehr anspruchsvollen Piperazinrest, andererseits durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücke zum benachbarten Pyrimidinring bestimmt. Ein Ausschnitt aus der Packung, welche die intermolekularen Wasserstoffbrücken repräsentiert ist in Abb. 5 dargestellt.



**Abb. 5** Ausschnitt aus der Packung zur Verdeutlichung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.



In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel der Festkörperstruktur von C127 zusammengestellt.

**Tabelle 1** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von C127

Bindung	Bindungsabstand [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
N12-C12	1.308(4)	N12-C12-N22	124.1(3)
C12-N22	1.352(4)	C12-N22-C42	122.0(3)
N22-C42	1.404(4)	N22-C42-C32	113.9(3)
C42-O1	1.228(4)	C22-C32-C42	120.8(3)
C42-C32	1.433(5)	C32-C22-N12	122.0(3)
C32-C22	1.362(5)	C12-N12-C22	117.1(3)
C22-N12	1.390(4)	O1-C42-N22	119.8(3)
C12-C51	1.490(4)	N22-H22N...N24'	162.4(3)
C51-N11	1.350(4)		
N22-H22N	1.140(4)		
H22N...N24'	1.897(3)		
N22-N24'	3.003(7)		

Alle nicht gesondert aufgeführten Bindungslängen und -winkel liegen innerhalb der erwarteten Bereiche.

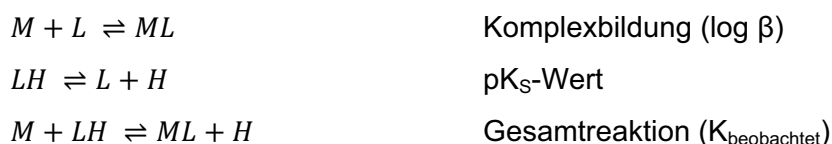
### 2.2.3 Der Ligand C128

C128 ist das quaternisierte Analogon zu C127. Die Quaternisierung am äußeren Stickstoffatom des peripheren Piperazinrestes, durch Einführung einer weiteren Methylgruppe erhöht die Wasserlöslichkeit des Liganden und steigert dessen katalytische Aktivität. Der Ligand liegt in seiner Neutralform als Zwitterion mit deprotonierter OH-Funktion und quaternisiertem Piperazinstickstoff vor. Die Quaternisierung reduziert die Anzahl der basischen Funktionalitäten des Liganden um eine Protonierungsstelle.

## 2.3 Gleichgewichte in Lösung

### 2.3.1 Potentiometrie

Die Potentiometrie ist eine der geeignetsten und erfolgreichsten Techniken um die Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen zu bestimmen. Die Methodik umfasst die Bestimmung von Metallionenkonzentrationen via ionenselektive oder Metall-Elektroden, als auch die normalerweise übliche Bestimmung der Protonenkonzentration einer Lösung mittels pH-Glaselektroden. Bei Einsatz letzterer Methode werden definierte Inkremente einer Base zu einer aciden Lösung des Liganden mit bekannter Konzentration und Zusammensetzung in An- oder Abwesenheit einer ebenfalls bekannten Metallionenkonzentration zugegeben und die Änderung des pH-Wertes aufgezeichnet. Die Komplexbildung beeinflusst die Protonenkonzentration der Lösung. Bindet ein Metall an den protonierten Liganden, werden Protonen freigesetzt, man beobachtet eine Absenkung der pH-Kurve (siehe Abb. 6). Das Ausmaß der pH-Absenkung (im Vergleich zur pH-Kurve des freien Liganden) ist somit ein Parameter mit dem die Stärke der Komplexbildung beschrieben werden kann. In dieser Betrachtung können zwei Extremfälle auftreten: Ist die Komplexbildung sehr stark, nähert sich die aufgenommene Titrationskurve der einer starken Säure an. Ist die Komplexbildung sehr schwach, erhält man die Neutralisationskurve des Liganden. Idealerweise wird eine Titrationskurve erhalten, die zwischen beiden Extrema liegt. Aus den so experimentell bestimmten Protonenkonzentrationen können mittels geeigneter Auswerteprogramme, wie dem hier verwendeten HYPERQUAD<sup>26</sup> iterativ die Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe berechnet werden.

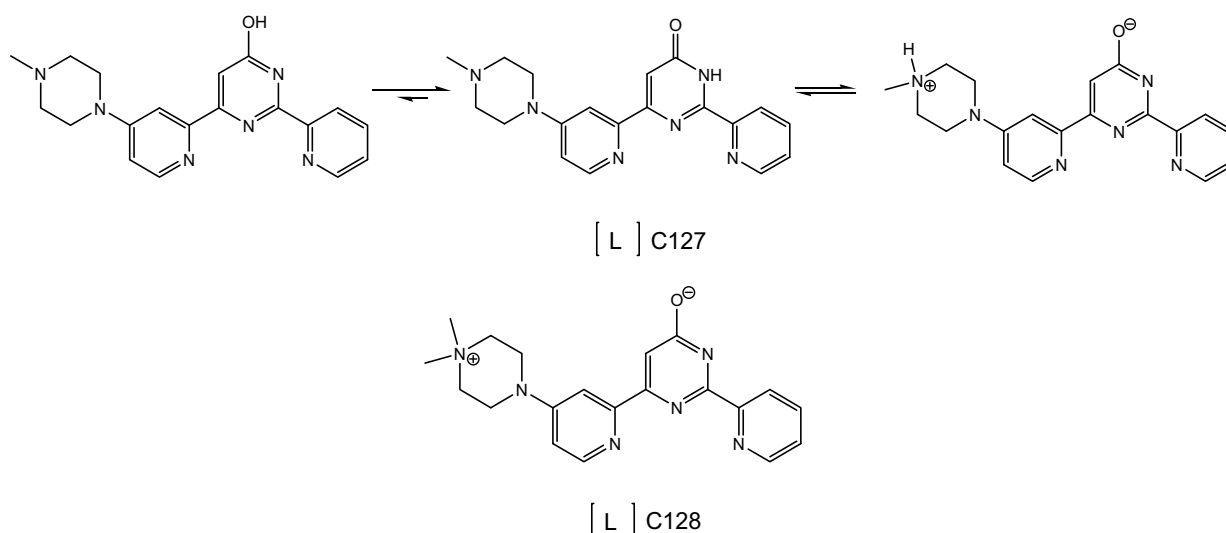


**Abb. 6 Gleichungsschema der Konkurrenzreaktionen von Protonierung und Komplexbildung.**

Die Methode unterliegt den Beschränkungen der pH-Messung mittels einer pH-Glaselektrode, welche in Hinblick auf die Potentialbildung und die in der Quellschicht (pH-Membran) ablaufenden Reaktionen lediglich innerhalb eines pH-Bereichs von 2.0-12.0 einsetzbar ist<sup>27,28</sup>.

### 2.3.2 Definition der Teilchenmodelle

Um die gewonnenen Resultate aus den experimentellen Daten kritisch miteinander vergleichen zu können, ist es notwendig geeignete Teilchenmodelle für die beiden Pyrimidinliganden C127 und C128 zu finden, die einen direkten Vergleich der komplexbildenden Eigenschaften der beiden Liganden erlauben.



**Abb. 7** Modelldefinition der ladungsneutralen Teilchen [L] für die Liganden C127 und C128.

Die Teilchendefinition wurde so gewählt, dass in beiden Fällen das Makroteilchen [L] als ungeladene Spezies vorliegt. Im Falle des Pyrimidinliganden C127 wird die Makrospezies [L] durch drei tautomere Mikrospezies repräsentiert, das quaternisierte Analogon C128 kann keine tautomeren Formen ausbilden und liegt zwitterionisch vor. Durch die Wahl dieses Modells treten bei allen Metalltitrationen ähnliche Spezies auf, deren Bruttobildungskonstanten direkt miteinander verglichen werden können.

### 2.3.3 Der Ligand C127 in Lösung

Abb. 8 zeigt die Teilchenverteilung des freien Liganden C127 über einen pH-Bereich von 2.0 - 10.5. Von den sechs hypothetischen Protonierungsstufen konnten fünf potentiometrisch bestimmt werden, wobei die vierte und fünfte Protonierungsstufe mit  $pK_S$ -Werten kleiner als zwei in die Bestimmungsgrenze der hier verwendeten Methode<sup>[2]</sup> fallen und entsprechend große Fehler aufweisen. Da diese jedoch für die eigentliche Komplexbildung eine untergeordnete Rolle spielen, wurde auf eine genaue Bestimmung verzichtet.

Bedingt durch die 4-Hydroxypyrimidinfunktion kann C127 ein Tautomerengleichgewicht ausbilden, welches laut Literatur<sup>29</sup> auf der Seite des an Position drei protonierten Stickstoffatoms liegt (siehe Abb. 4).

Die  $pK_S$ -Werte wurden durch alkalimetrische Titration des Liganden mit KOH bestimmt, das Ergebnis einer ausgewählten Einzeltitration ist in Tabelle 2, die Mittelwerte aus sieben unabhängigen Einzelmessungen ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

---

<sup>[2]</sup> Die Titrationsen wurden bei einer Inertsalzkonzentration von  $c_{KCl}=0.1$  mol/l durchgeführt.

**Tabelle 2** **pK<sub>S</sub>-Werte und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden C127 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.**

pK <sub>S</sub> C127	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	1.0 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	101
pH-Bereich	2.1 - 9.5
Mischzeit	90 s
pK <sub>S1</sub> <sup>[b]</sup>	< 2
pK <sub>S2</sub>	< 2
pK <sub>S3</sub>	5.58(4)
pK <sub>S4</sub>	7.00(3)
pK <sub>S5</sub>	8.43(3)
σ <sup>[c]</sup>	0.33029

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

<sup>[b]</sup> für H<sub>x</sub>L gilt: pK<sub>Si</sub> = - log K<sub>Si</sub>;  $K_{Si} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$ , <sup>[c]</sup> siehe <sup>30</sup> und <sup>31</sup>

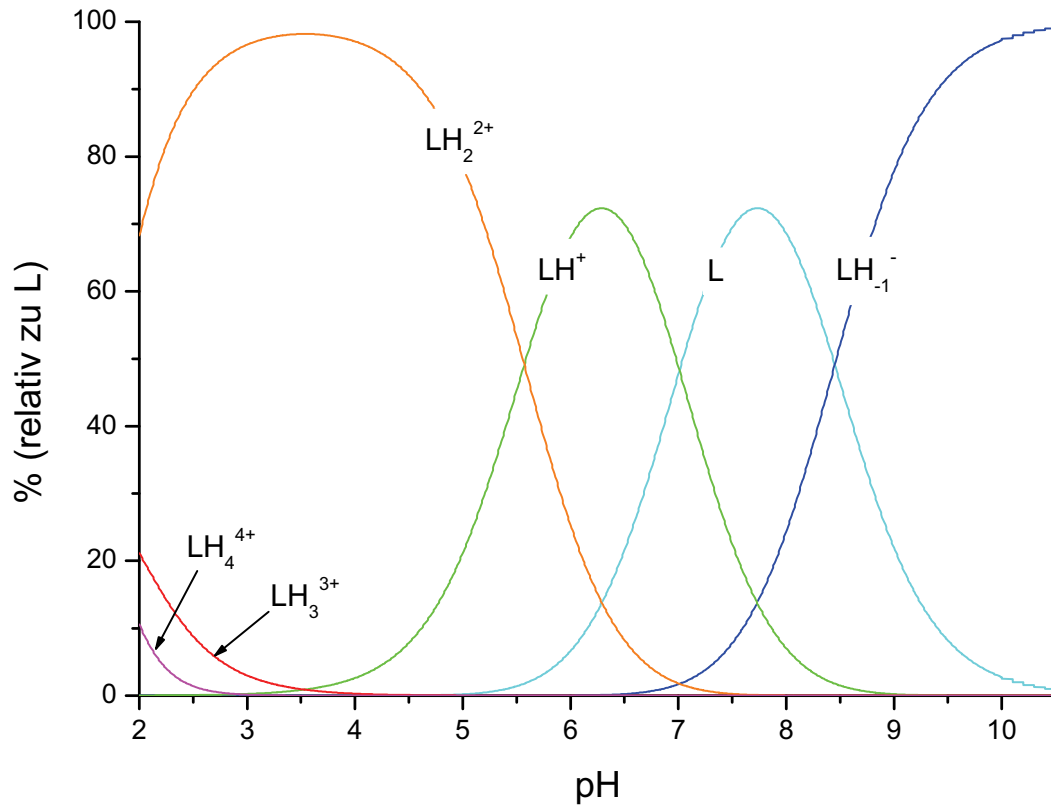
**Tabelle 3** **Mittelwerte der pK<sub>S</sub>-Werte aus 7 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden C127 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.**

pK <sub>S</sub> C127	
pK <sub>S1</sub> <sup>[b]</sup>	< 2
pK <sub>S2</sub>	< 2
pK <sub>S3</sub>	5.58(4)
pK <sub>S4</sub>	7.00(3)
pK <sub>S5</sub>	8.43(3)

<sup>[a]</sup>  $\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$

<sup>[b]</sup> für H<sub>x</sub>L gilt: pK<sub>Si</sub> = - log K<sub>Si</sub>;  $K_{Si} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$

Nachfolgende Abb. 8 zeigt die Teilchenverteilung des freien Liganden über einen pH-Bereich von 2.0 - 10.5.



**Abb. 8** Teilchenverteilung C127 freier Ligand pH=2.0-10.5,  $c_L=1.0$  mmol/l,  $I_{KCl}=0.1$  mol/l,  $T=298$  K.

Von pH=2 bis pH=5 dominiert das zweifach positiv geladene  $[LH_2]^{2+}$  Teilchen, welches sukzessive über  $[LH]^+$  zu  $[L]$  deprotoniert wird bis ab pH=10 nur noch der freie, einfach negativ geladene Ligand  $[LH_{-1}]^-$  als dominierende Spezies vorliegt. Die hochgeladenen Spezies  $[LH_4]^{4+}$  und  $[LH_3]^{3+}$  mit  $pK_S$ -Werten kleiner als zwei treten nur im stark sauren pH-Bereich und lediglich als „minor species“<sup>[3]</sup> in der Teilchenverteilung auf. Ihre große Säurestärke kann auf die hohe positive Ladung und der daraus resultierenden starken Repulsion der Protonen zurückgeführt werden.

Da bei der Methode der potentiometrischen Titration nur Brutto protonierungs konstanten ermittelt werden können, ist eine eindeutige Zuordnung der  $pK_S$ -Werte zu den einzelnen basischen Funktionalitäten des Moleküls nicht möglich. Vergleicht man die erhaltenen Daten

<sup>[3]</sup> Als „minor species“ werden Teilchen bezeichnet, die nur in sehr geringen Anteilen, normalerweise unter 10% relativem Anteil in einer Teilchenverteilung auftreten.

jedoch mit aus der Literatur bekannten Basizitäten ähnlicher Moleküle kann eine hypothetische Zuordnung erfolgen. Die beiden ersten  $pK_S$ -Werte  $pK_{S1}$  und  $pK_{S2}$  mit Größenordnungen unter zwei können dem Pyrimidinring ( $pK_S=1.13^{[4]}$ ) und dem substituierten Pyridinring oder dem tertiären Piperazinstickstoff zugeordnet werden, wobei deren Azidität durch die positiven Ladungen des Substituenten stark erhöht wären. Der dritte  $pK_S$ -Wert liegt im Bereich einer Protonierung eines Pyridinstickstoffatoms ( $pK_S=5.24^{[4]}$ ) und kann dem unsubstituierten Pyridinring zugeordnet werden. Der letzte  $pK_S$  beschreibt die Deprotonierung der Hydroxyfunktion des 4-Hydroxypyrimidins bzw. die ihres Tautomeren.

### 2.3.4 Metallkomplexe des C127

Im Zuge dieser Arbeit wurde das komplexchemische Verhalten des Pyrimidinliganden C127 mit den Übergangsmetallen  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  und  $Zn^{2+}$  untersucht. Die Titrations wurden in unterschiedlichen Metall zu Ligand Verhältnissen durchgeführt, um die Bildung bestimmter Spezies zu forcieren, oder durch Überschuss an Ligand die Bildung von schwerlöslichen Hydroxidniederschlägen bei hohen pH-Werten zu umgehen. Besonderes Interesse liegt hierbei auf der Bildung von Mono-Komplexen, die als katalytisch aktive Spezies in den Bleichprozessen postuliert wurden<sup>32,33</sup>.

#### 2.3.4.1 Metallkomplexe mit Kupfer(II)

Kupfer(II) nimmt bedingt durch seine  $3d^9$ -Elektronenkonfiguration eine Sonderstellung bei den Übergangsmetallen ein und bildet durchweg sehr stabile Metallkomplexe. Die Tendenz zu quadratisch planaren Strukturen sowie zur Ausbildung *Jahn-Teller* verzerrter oktaedrischer Metallkomplexe ist außerordentlich hoch. Des Weiteren spielt Kupfer bei der Betrachtung der katalytischen Eigenschaften der Bleichkatalysatoren eine große Rolle, da es in der Waschflotte als unerwünschtes Kation auftritt und den Bleichprozess negativ beeinflussen kann. Hohe Stabilitätskonstanten sind somit für bleichaktive Liganden nicht erwünscht um eine Konkurrenzreaktion zwischen den aktiven Mangan(II)-Komplexen und einem Kupfer(II)-Komplex zu vermeiden. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf den Stabilitäten der Metallkomplexe bei hohen pH-Werten (um  $pH=10$ ), welche in einer realen, alkalischen Waschflotte vorliegen. Es wurden Titrations im Verhältnis 1:1 und 1:2

---

<sup>[4]</sup> NIST Datenbank

durchgeführt, wobei im äquimolaren Fall die Experimente lediglich bis pH=8 ausgewertet werden konnten. Nachfolgende Tabelle zeigt eine ausgewählte Titration des Metall zu Ligand Verhältnisses 1:1.

**Tabelle 4** Bruttostabilitätskonstanten ( $\log \beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden C127 mit Kupfer(II) im Verhältnis M:L von 1:1 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Cu <sup>2+</sup> : C127 (M:L=1:1)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub> = [M] <sub>total</sub>	1.0 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	82
pH-Bereich	2.8 - 8.0
Mischzeit	300 s
$\log \beta_{110}$ <sup>[b]</sup>	11.75(3)
$\log \beta_{11-1}$	4.92(3)
$\log \beta_{11-2}$	-3.36(3)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	0.55561

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

<sup>[b]</sup>  $\beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$ , <sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

Die Mittelwerte aus vier unabhängigen Titrationsexperimenten sind in nachfolgender Tabelle 5 zusammengefasst. Die Bruttostabilitätskonstanten wurden durch alkalimetrische Titration einer Lösung des protonierten Liganden und dem Metall (in definiertem Metall zu Ligand Verhältnis) mit KOH bestimmt.



**Tabelle 5** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 4 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden C127 mit Kupfer(II), M:L = 1:1 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Cu <sup>2+</sup> : C127 (M:L=1:1)	
log $\beta_{110}$ <sup>[b]</sup>	11.78(3)
log $\beta_{11-1}$	4.95(3)
log $\beta_{11-2}$	-3.35(1)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

Die Ergebnisse der Titrationsexperimente im Metall zu Ligand Verhältnis von 1:2 sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt. Bedingt durch den Überschuss an Ligand konnten die Experimente bis pH=10.8 durchgeführt werden. Es wurden über den gesamten Titrationsverlauf keine monomolekularen Komplexe beobachtet. Die in Tabelle 6 dargestellten Bruttostabilitätskonstanten entsprechen einer ausgewählten Titration, in Tabelle 7 sind die Mittelwerte aus vier unabhängigen Einzelmessungen zusammengefasst. Die Standardabweichungen der Konstanten wurden wie explizit angegeben errechnet.

**Tabelle 6** Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden C127 mit Kupfer(II) im Verhältnis M:L von 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Cu <sup>2+</sup> : C127 (M:L=1:2)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	1.0 mmol/l
[M] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	100
pH-Bereich	2.1 - 10.8
Mischzeit	300 s
log $\beta_{122}$ <sup>[b]</sup>	28.7(1)
log $\beta_{121}$	25.0(1)
log $\beta_{120}$	19.7(1)
log $\beta_{12-1}$	12.7(1)
log $\beta_{12-2}$	5.2(1)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	1.18689

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

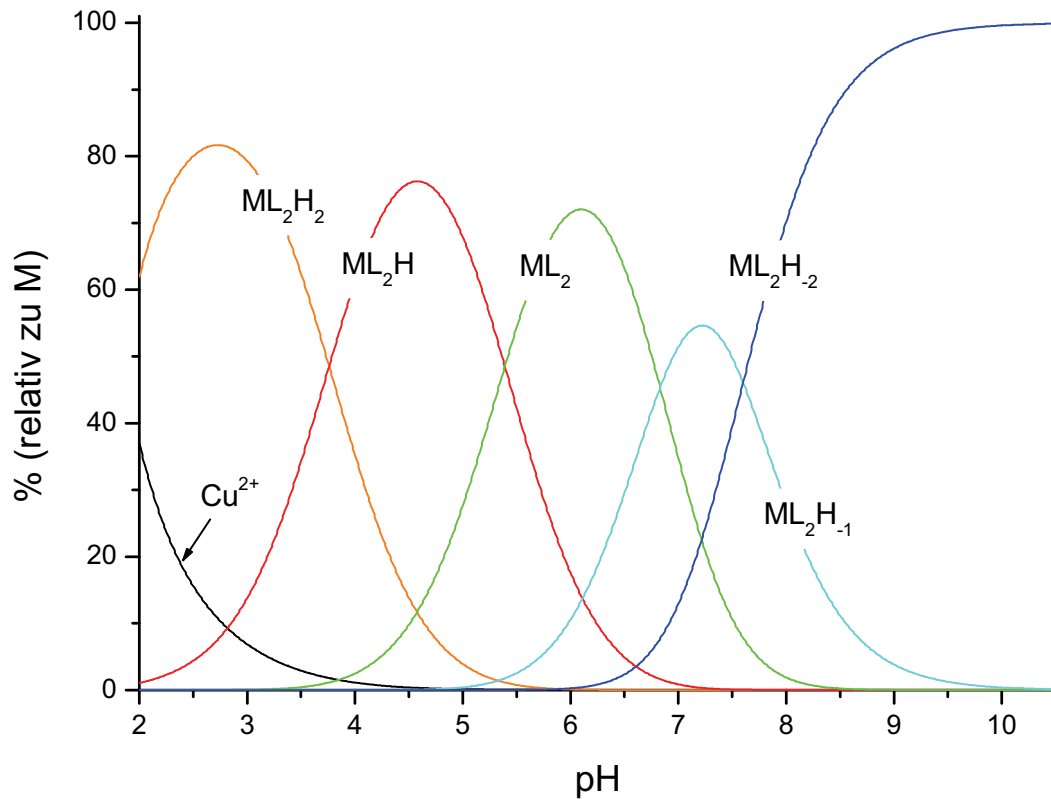
**Tabelle 7** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 4 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden C127 mit Kupfer(II), M:L = 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Cu <sup>2+</sup> : C127 (M:L=1:2)	
log $\beta_{122}$ <sup>[b]</sup>	28.7(2)
log $\beta_{121}$	25.0(3)
log $\beta_{120}$	19.7(5)
log $\beta_{12-1}$	12.9(5)
log $\beta_{12-2}$	5.4(6)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

In Abb. 9 ist die Teilchenverteilung des Liganden C127 mit  $\text{Cu}^{2+}$  im Metall zu Ligand Verhältnis von 1:2 über einen pH-Wert von 2.1 bis 10.5 dargestellt. Die zur Berechnung der Teilchenverteilung benutzten Konstanten entsprechen den Mittelwerten aus den Einzelmessungen.



**Abb. 9** Teilchenverteilung  $\text{Cu}^{2+}:\text{C127}$  M:L=1:2, pH=2.1-10.5.  $c_L=0.5$  mmol/l,  $c_M=0.25$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l, T=298 K.

Die Komplexbildung mit Kupfer erfolgt bereits bei tiefem pH, so dass bereits ab pH=2 das die vierfach positiv geladen Spezies  $[\text{ML}_2\text{H}_2]^{4+}$  mit einem Anteil von über 60% vorliegt. Sukzessive Deprotonierung führt über  $[\text{ML}_2\text{H}]^{3+}$  zum zweifach positiv geladenen Bis-Komplex  $[\text{ML}_2]^{2+}$ , welcher bei einem pH von 6 sein Verteilungsmaximum von etwa 70% erreicht. Die Deprotonierung der Hydroxyfunktionen führt über  $[\text{ML}_2\text{H}_{-1}]^+$  zum ungeladenen  $[\text{ML}_2\text{H}_{-2}]$  Komplex, welcher ab einem pH=9 als einzige Spezies vorliegt.

### 2.3.4.2 Metallkomplexe mit Eisen(II)/(III)

Die Untersuchung des Komplexierungsverhaltens des unquaternisierten Pyrimidinliganden mit Eisen in den Oxidationsstufen +II und +III erfolgte unter mehreren Gesichtspunkten. Eisen spielt als ubiquitäres Element eine wichtige Rolle als Fremdkation in der Waschflotte, welches die bleichaktiven Mangan(II)-Komplexe nicht kompetitiv hemmen sollte; andererseits führt die extreme Schwerlöslichkeit von Eisen(III)-Hydroxid ( $pK_L=40$ ) zu ungewollten Verfärbungen (Rostflecken).

#### a) Metallkomplexe mit Eisen(II)

Die Titrationsen wurden wegen der Oxidationsempfindlichkeit des Metalls unter einer Argon Schutzgasatmosphäre mit entgastem Wasser durchgeführt. Um der Bildung von schwerlöslichen Hydroxiden entgegen zu wirken, wurde nur im Metall zu Ligand Verhältnis von 1:2 und bis zu einem pH-Wert von 7.5 titriert.

Die Bruttostabilitätskonstanten wurden durch alkalimetrische Titration einer Lösung des protonierten Liganden und dem Metall (in definiertem Metall zu Ligand Verhältnis) mit KOH bestimmt. Die Ergebnisse der Titrationsen sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

**Tabelle 8** Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden C127 mit Eisen(II) im Verhältnis M:L von 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Fe <sup>2+</sup> : C127 (M:L=1:2)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	1.0 mmol/l
[M] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	101
pH-Bereich	2.1 - 7.4
Mischzeit	500 s
log $\beta_{122}$ <sup>[b]</sup>	24.92(8)
log $\beta_{121}$	22.02(2)
log $\beta_{120}$	18.89(2)
log $\beta_{12-1}$	11.48(5)
log $\beta_{12-2}$	4.23(3)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	0.5829

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

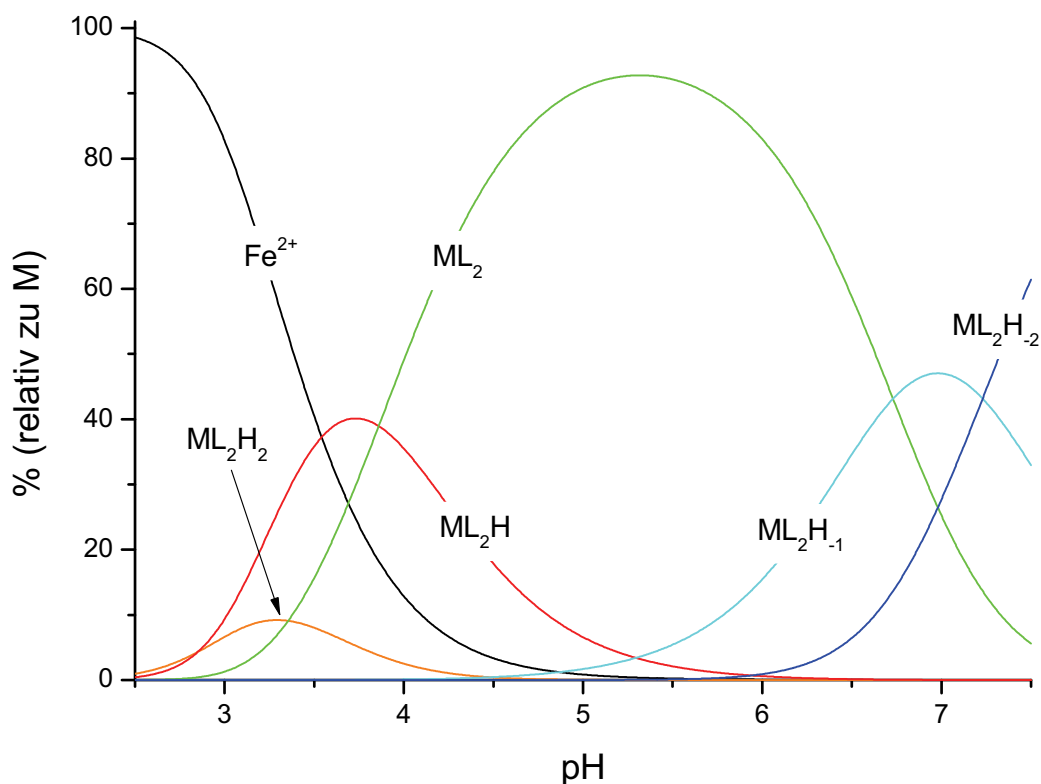
**Tabelle 9** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 4 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden C127 mit Eisen(II), M:L = 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Fe <sup>2+</sup> : C127 (M:L=1:2)	
log $\beta_{122}$ <sup>[b]</sup>	24.86(6)
log $\beta_{121}$	22.01(1)
log $\beta_{120}$	18.5(4)
log $\beta_{12-1}$	11.42(6)
log $\beta_{12-2}$	4.2(1)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

In Abb. 10 ist die Teilchenverteilung des Liganden C127 mit  $\text{Fe}^{2+}$  über einen pH-Wert von 2.1 bis 7.5 dargestellt.

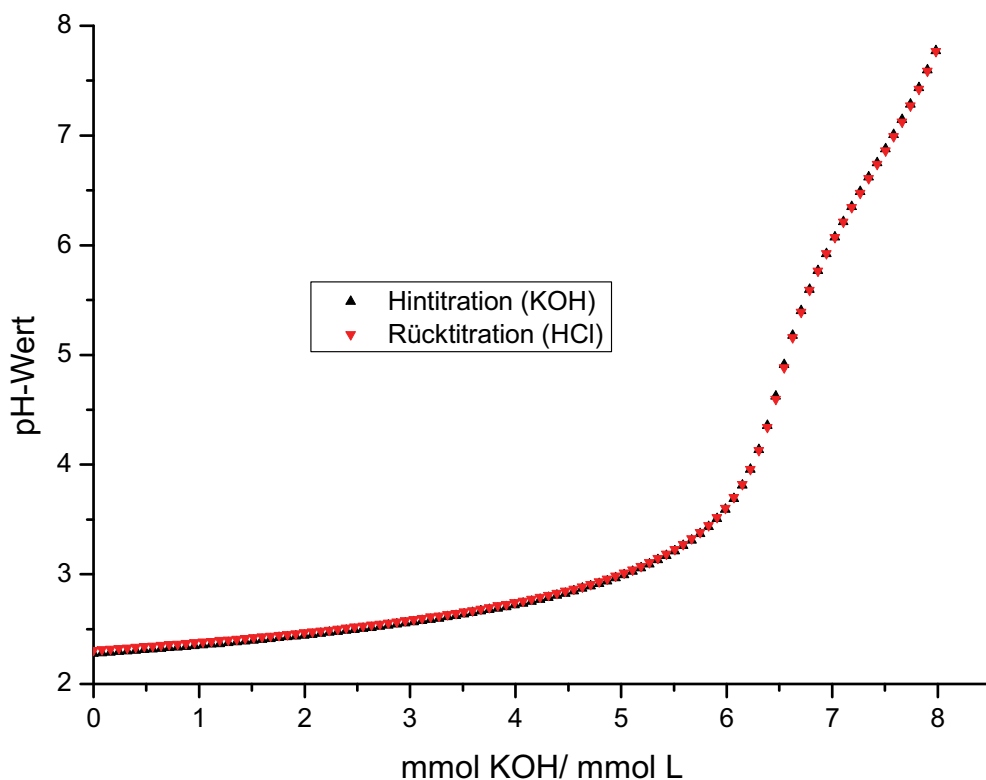


**Abb. 10** Teilchenverteilung  $\text{Fe}^{2+}$ :C127 M:L=1:2, pH 2.5-7  $c_L=0.5$  mmol/l,  $c_M=0.25$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l,  $T=298$  K.

Die Komplexbildung beginnt unter Ausbildung des zweifach protonierten  $[\text{ML}_2\text{H}_2]^{4+}$  Teilchens, welches bei pH=3 zu ca. 5% vorliegt und des einfach protonierten  $[\text{ML}_2\text{H}]^{3+}$  Komplexes, welcher signifikante Anteile ab pH=2.8 erreicht. Die vierfach positiv geladene Spezies erreicht lediglich Anteile unter 10% (Maximum bei pH=3.3) und kann somit als „minor species“ betrachtet werden. Sie wird zu Gunsten des dreifach positiv geladenen  $[\text{ML}_2\text{H}]^{3+}$  Teilchens deprotoniert ( $\text{pK}_S [\text{ML}_2\text{H}_2]^{4+} = 2.85$ ), welches bei pH=3.7 sein Verteilungsmaximum mit 40% Anteil erreicht. Die dominierende Spezies der Teilchenverteilung wird von dem zweifach positiv geladenen  $[\text{ML}_2]^{2+}$  Bis-Komplexes gestellt, dessen Bildung bereits bei pH=2.9 einsetzt und bei pH=5.5 sein Verteilungsmaximum von 92% erreicht. Die Deprotonierung des  $[\text{ML}_2]^{2+}$  Komplexes beginnt ab pH=4.5 unter Ausbildung des einfach positiv geladenen  $[\text{ML}_2\text{H}_{-1}]^+$  Teilchens, welches bei pH=7 mit annähernd 50% Anteil sein Verteilungsmaximum erreicht. Die ungeladene  $[\text{ML}_2\text{H}_{-2}]$  Spezies bildet sich ab pH=6 und erreicht am Ende des untersuchten Bereichs einen Anteil von 63%.

**b) Metallkomplexe mit Eisen(III)**

In Abb. 11 ist die Titrationskurve von C127 mit  $\text{Fe}^{3+}$  dargestellt. Die Titration erfolgte im Verhältnis Metall zu Ligand von 1:2 über einen pH-Bereich von 2 bis 9. Während der Titration wurde trotz des hohen Löslichkeitsproduktes von Eisen(III)-Hydroxid zu keinem Zeitpunkt eine Niederschlagsbildung beobachtet. Die Gleichgewichtseinstellung wurde durch eine acidimetrische Rücktitration mit 0.1 mol/l HCl überprüft.



**Abb. 11** Titrationskurve Hin- und Rücktitration C127 mit Eisen(III), (M:L=1:2,  $c_L=1.0$  mmol/l,  $c_M=0.5$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l,  $T=298$  K) zur Verdeutlichung der Gleichgewichtseinstellung.

Die ermittelten Bruttostabilitätskonstanten und Titrationsbedingungen sind in den nachfolgenden Tabellen angegeben. Die Standardabweichungen der Konstanten wurden wie explizit angegeben errechnet.

**Tabelle 10** Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden C127 mit Eisen(III) im Verhältnis M:L von 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Fe <sup>3+</sup> : C127 (M:L=1:2)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	1.0 mmol/l
[M] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	101
pH-Bereich	2.5 - 7.5
Mischzeit	600 s
log $\beta_{122}$ <sup>[b]</sup>	26.41(5)
log $\beta_{121}$	21.14(8)
log $\beta_{120}$	14.72(9)
log $\beta_{12-1}$	7.7(1)
log $\beta_{12-2}$	-0.4(2)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	1.3980

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

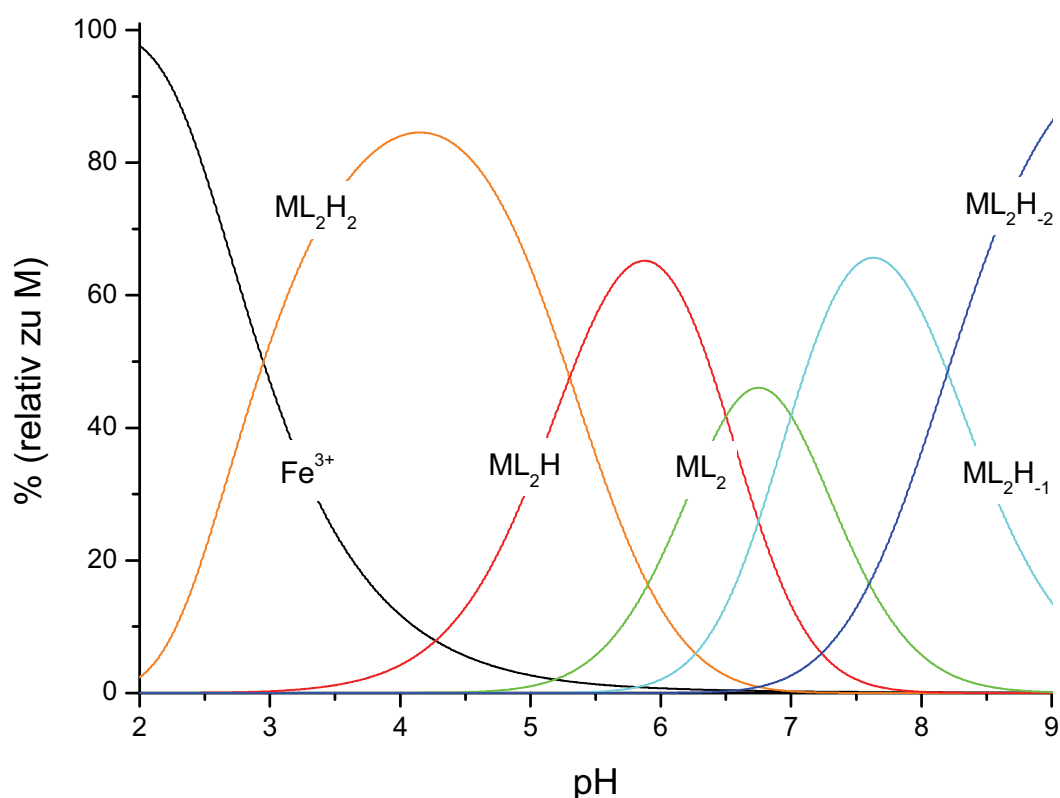
**Tabelle 11** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 3 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden C127 mit Eisen(III), M:L = 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Fe <sup>3+</sup> : C127 (M:L=1:2)	
log $\beta_{122}$ <sup>[b]</sup>	26.54(9)
log $\beta_{121}$	21.2(1)
log $\beta_{120}$	14.8(1)
log $\beta_{12-1}$	7.7(1)
log $\beta_{12-2}$	-0.4(1)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$





**Abb. 12** Teilchenverteilung  $\text{Fe}^{3+}:\text{C127 M:L}=1:2$ , pH 2.0-9.0  $c_L=0.5 \text{ mmol/l}$ ,  $c_M=0.25 \text{ mmol/l}$ ,  $I_{\text{KCl}}=0.1 \text{ mol/l}$ ,  $T=298 \text{ K}$ .

Auch hier beginnt die Komplexbildung bereits bei tiefen pH-Werten, was experimentell an einer deutlich auftretenden Violett-färbung der Titrationslösung zu beobachten war. Zu Beginn dominiert das zweifach protonierte  $[\text{ML}_2\text{H}_2]^{5+}$  Teilchen über fast vier pH-Einheiten mit einem Anteil von über 80%, bis es ab einem pH von 3.5 sukzessive über  $[\text{ML}_2\text{H}]^{4+}$  zum dreifach positiv geladenen  $[\text{ML}_2]^{3+}$  Komplex deprotoniert wird. Die dicht aufeinanderfolgenden Deprotonierungsschritte haben zur Folge, dass keines der gebildeten Teilchen Anteile über 70% erreicht. Die anschließende Deprotonierung führt via  $[\text{ML}_2\text{H}_{-1}]^{2+}$  zur einfach positiv geladenen  $[\text{ML}_2\text{H}_{-2}]^+$  Spezies, die ab pH=8.5 die Teilchenverteilung dominiert.

Ein direkter Vergleich der Komplexbildung des Liganden C127 mit Eisen(II) und Eisen(III) zeigt eine deutliche Erhöhung der Basizität der Metallkomplexe vom  $\text{Fe}^{2+}$  zum  $\text{Fe}^{3+}$ . Dieses Verhalten ist atypisch, da allein mit der Erhöhung der Ladung von Eisen(II) zu Eisen(III) eine Zunahme der Acidität beobachtet werden sollte. Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt könnte in einer unterschiedlichen Koordination der Liganden liegen, welche eine Protonierung bzw. Deprotonierung an unterschiedlichen Donorfunktionalitäten (Piperazinstickstoffatome, Pyrimidinstickstoffatome oder auch der Hydroxyfunktion) ermöglichen und dadurch unterschiedliche Basizitäten aufweisen.

**Tabelle 12**  $\text{pK}_s$  Werte (aus den  $\log \beta$ -Werten) der Eisen(II) und Eisen(III)-Komplexe des C127,  $\text{M:L}=1:2$ ,  $c_M=0.5$  mmol/l,  $c_L=1.0$  mmol/l bei  $T=298$  K,  $I=0.1$  mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Metall	Spezies ( $\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z$ )			$\log \beta$	$\text{pK}_s$
$\text{Fe}^{2+}$	1	2	2	24.86(6)	2.9
	1	2	1	22.01(3)	3.5
	1	2	0	18.5(4)	7.1
	1	2	-1	11.42(6)	7.2
	1	2	-2	4.2(1)	
$\text{Fe}^{3+}$	1	2	2	26.54(9)	5.3
	1	2	1	21.2(1)	6.4
	1	2	0	14.8(1)	7.1
	1	2	-1	7.7(1)	8.1
	1	2	-2	-0.4(2)	

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

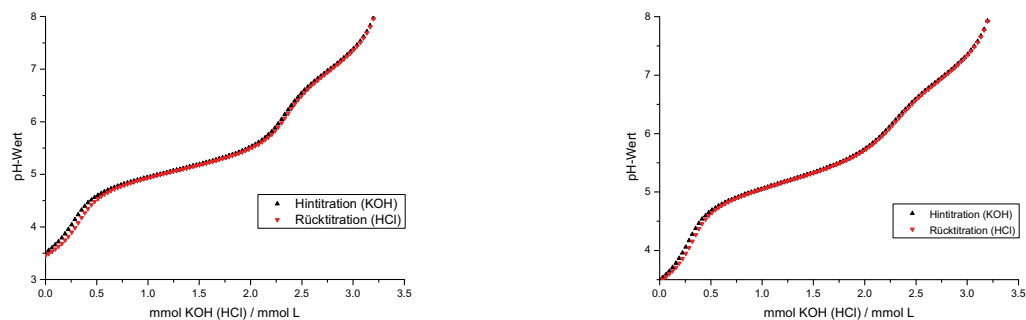
Die deutliche Stabilisierung des Eisen(II)-Bis-Komplexes ( $[\text{Fe(II)}\text{L}_2]^{2+}$ ) mit 3.7  $\log \beta$  Einheiten im Vergleich zum Eisen(III)-Bis-Komplex ( $[\text{Fe(III)}\text{L}_2]^{3+}$ ) kann ähnlich der an Terpyridinderivaten beobachteten Stabilitätserhöhung in der großen Ligandenfeldstabilisierungsenergie eines *low-spin*  $\text{Fe}^{2+}$ -Zentrums begründet liegen. Terpyridine stabilisieren wir Bipyridine oder auch Phenanthroline niedrige Oxidationsstufen und bilden aufgrund hoher Ligandenfeldaufspaltung in ihren Bis- bzw. Tris-Komplexen bevorzugt *low-spin* Komplexe mit hoher Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Eine Erklärung für die beobachtete Stabilisierung könnte in einem Wechsel des  $\text{Fe}^{2+}$ -Aquaions respektive  $\text{Fe}^{2+}$  Mono-Komplexes im *high-spin* Zustand hin zum im Bis-Komplex gebundenen  $\text{Fe}^{2+}$  im *low-spin* Zustand liegen. Die Abwesenheit von Mono-Spezies ist unter dieser Annahme durchaus plausibel.

### 2.3.4.3 Metallkomplexe mit Mangan(II)

Ergebnisse aus Screeningversuchen zeigten, dass die Mangankomplexe des unquaternisierten Pyrimidinliganden C127 die katalytisch aktiven Spezies im Bleichprozess darstellen<sup>32,33</sup>. Um die Natur dieser Aktivität besser verstehen zu können wurde die Koordinationschemie der Mangan(II)-Komplexe näher untersucht. Der genaue Mechanismus der Katalyse ist noch nicht aufgeklärt, man geht jedoch davon aus, dass die Monokomplexe des Mangans über ihre freien Koordinationsstellen an Wasserstoffperoxid binden und dessen Spaltung katalysieren. Es werden verschiedene Zwischenstufen über Mangan(III)- und Mangan(IV)-Komplexe, sowie radikalische Intermediate diskutiert<sup>34</sup>.

Mangan stellt aber auch ein Problem in der Bleichkatalyse dar, da es in Bezug auf Schädigung der Baumwollfasern und die Ausbildung von Manganablagerungen auf dem Waschgut negative Aspekte aufweist. Gerade die Ausbildung von Mangan(II)-Hydroxidniederschlägen bei hohen pH-Werten stellt ein nicht zu unterschätzendes Problem dar. Ein geeignetes Ligandsystem sollte genügend stabile Mangan(II)-Komplexe ausbilden um dies zu unterbinden.

Die Bestimmung der Bruttobildungskonstanten erfolgte analog zu den vorherigen Bestimmungen, wobei hier jedoch äquimolar als auch mit Überschuss an Ligand titriert wurde um die auftretenden Mono- und Bis-Komplexe unabhängig voneinander bestimmen zu können. Die Auswertungen erfolgen mit einem identischen Teilchenmodell für die 1:1 sowie die 1:2 Titrationsen. Trat der Fall ein, dass ein Teilchen in der Gesamtauswertung lediglich als „minor species“ auftauchte, welches jedoch bei einem anderen Metall zu Ligand Verhältnis bereits eindeutig bestimmt war, wurde dessen Bildungskonstante in der Gesamtauswertung als konstant gesetzt. Diese Auswertungsmethode lieferte ein eindeutiges und vollständiges Teilchenmodell für das Mangan(II)-C127-System. Da ab einem pH von über 9 die Bildung von schwerlöslichem Manganhydroxid beobachtet wurde, erfolgten die Titrationsen lediglich bis zu einem pH-Wert von 8.5. Die Gleichgewichtseinstellung in jedem Punkt der Titration wurde durch eine acidimetrische Rücktitration überprüft (siehe Abb. 13).



**Abb. 13** Titrationskurven der Hin- und Rücktitrationen von C127 und Mangan(II) im Verhältnis M:L von 1:1 (links) und 1:2 (rechts) zur Verdeutlichung der Gleichgewichtseinstellung.

Die Bruttostabilitätskonstanten und Titrationsbedingungen sind in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

**Tabelle 13** Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden C127 mit Mangan(II) im Verhältnis M:L von 1:1 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

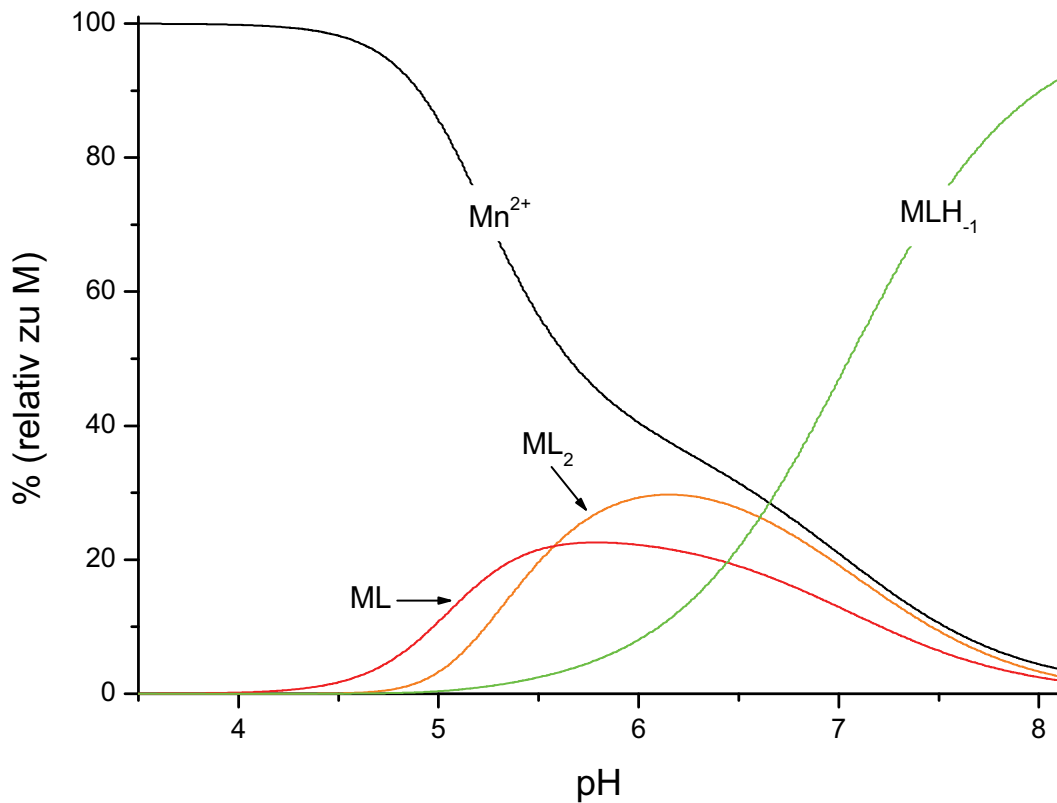
Mn <sup>2+</sup> : C127 (M:L=1:1)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	1.0 mmol/l
[M] <sub>total</sub>	1.0 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	101
pH-Bereich	3.5 - 8.1
Mischzeit	300 s
log $\beta_{120}$ <sup>[b]</sup>	10.75(3)
log $\beta_{110}$	5.16(4)
log $\beta_{11-1}$	-1.25(1)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	0.9996

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

In Abb. 14 ist die Teilchenverteilung des Mangan(II)-C127-Systems über einen pH von 3.5 bis 8.1 dargestellt. Die Darstellung zeigt die errechnete Teilchenverteilung einer äquimolaren Metall zu Ligand Titration.



**Abb. 14** Teilchenverteilung  $\text{Mn}^{2+}:\text{C127}$  M:L=1:1, pH 3.5-8.1  $c_L=0.5$  mmol/l,  $c_M=0.5$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l,  $T=298$  K.

Die Komplexbildung beginnt unter Ausbildung des  $[\text{ML}]^{2+}$  Mono-Komplexes, welcher bei  $\text{pH}=4.8$  zu 5% vorliegt und bei  $\text{pH}=5.8$  sein Verteilungsmaximum von 25% erreicht. Der  $[\text{ML}_2]^{2+}$  Bis-Komplexes erreicht bereits bei  $\text{pH}=5.2$  einen Anteil von 5% und durchläuft bei einem pH von 6.3 mit 30% Anteil sein Maximum. Die Bildung des deprotonierten  $[\text{MLH}_{-1}]^+$  Komplexes beginnt unterhalb  $\text{pH}=5.5$  und erreicht bei  $\text{pH}=5.8$  bereits 5% Anteil und wird etwa ab  $\text{pH}=7$  zur dominanten Spezies. Jenseits  $\text{pH}=8$  liegt fast ausschließlich die deprotonierte  $[\text{MLH}_{-1}]^+$  Spezies vor. Deprotonierungsprodukte des  $[\text{ML}_2]^{2+}$  Bis-Komplexes werden ebenso wie protonierte Spezies nicht beobachtet.

In nachfolgender Tabelle 14 sind die Titrationsdaten eines ausgewählten Experimentes im Metall zu Ligand Verhältnis von 1:2 dargestellt.

**Tabelle 14** Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden C127 mit Mangan(II) im Verhältnis M:L von 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

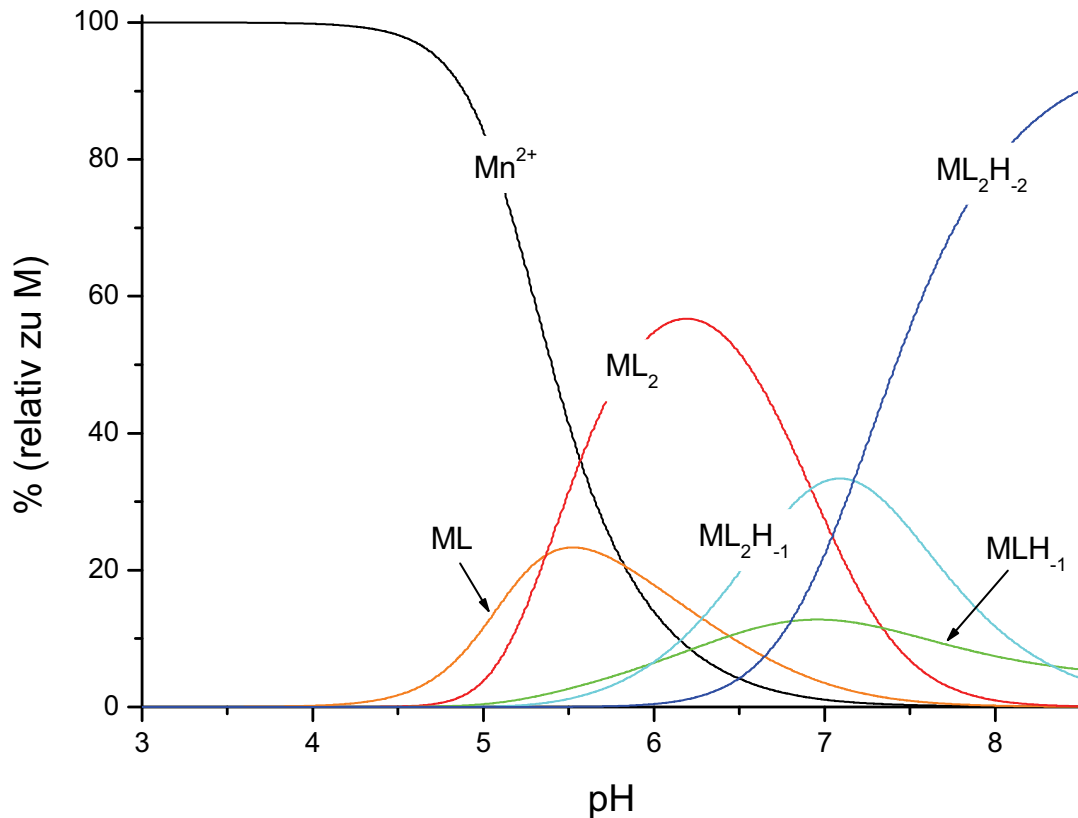
Mn <sup>2+</sup> : C127 (M:L=1:2)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	1.0 mmol/l
[M] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	101
pH-Bereich	3.0 - 8.5
Mischzeit	300 s
log $\beta_{120}$ <sup>[b]</sup>	10.77(1)
log $\beta_{110}$	5.16(1)
log $\beta_{12-1}$	3.99(1)
log $\beta_{12-2}$	-3.22(1)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	0.3524

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

Abb. 15 zeigt die errechnete Teilchenverteilung des Mangan(II)-C127-Systems im Metall zu Ligand Verhältnis 1:2 über einen pH-Bereich von 3.0 bis 8.5.



**Abb. 15** Teilchenverteilung  $\text{Mn}^{2+}:\text{C127}$  M:L=1:2, pH 3.0-8.5  $c_L=0.5$  mmol/l,  $c_M=0.25$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l,  $T=298$  K.

Die Verteilung zeigt einen ähnlichen Verlauf wie im äquimolaren Fall, wobei durch den Überschuss an Ligand bevorzugt Bis-Komplexe ausgebildet werden. Eine Fällung von Hydroxid wurde jedoch auch hier bei pH-Werten größer als 9 beobachtet, so dass die Titrations ebenfalls nur bis pH=8.5 durchgeführt werden konnten.

Die Komplexbildung erfolgt Ausbildung des  $[\text{ML}]^{2+}$  Teilchens, welches bei einem pH von 4.8 zu 5% gebildet ist und sein Maximum mit 25% Anteil bei pH=5.5 erreicht. Die Bildung von protonierten Komplexen wurde nicht beobachtet. Fast gleichzeitig mit dem  $[\text{ML}]^{2+}$  Teilchen beginnt die Bildung des  $[\text{ML}_2]^{2+}$  Komplexes, welcher bei einem pH-Wert von 5.1 zu 5% vorliegt und bei pH=6.3 mit einen Anteil von knapp 60% die dominierende Spezies im neutralen pH-Bereich stellt. Bereits ab pH=5.5 beginnt die Deprotonierung der Mangan-komplexe über  $[\text{MLH}_{-1}]^+$  und  $[\text{ML}_2\text{H}_{-1}]^+$  zum  $[\text{ML}_2\text{H}_{-2}]$  Komplex, welcher bei einem pH von 8.5 mit einem Anteil von über 90% vorliegt.

In der nachfolgenden Tabelle 15 sind die Mittelwerte der 1:1 und 1:2 Titrations zusammengestellt.

**Tabelle 15** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 8 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden C127 mit Mangan(II), M:L = 1:1 und 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Mn <sup>2+</sup> : C127 (M:L=1:1 und 1:2)	
log $\beta_{120}$ <sup>[b]</sup>	10.72(3)
log $\beta_{110}$	5.18(5)
log $\beta_{11-1}$	-1.26(4)
log $\beta_{12-1}$	3.87(9)
log $\beta_{12-2}$	-3.4(1)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

Die Betrachtung der individuellen Stabilitätskonstanten zeigt ein in der Komplexchemie ungewöhnliches Verhalten mit  $\log K_1 < \log K_2$ . Die Verhältnisse der individuellen Stabilitätskonstanten  $\log K_1/K_2$  liegen in einem Bereich von 0.4 bis 0.9. Ein rein statistischer Ansatz für eine rein meridionale Koordination mit einem tridentaten Liganden würde ein Verhältnis von  $K_1/K_2 = 24$  voraussetzen,  $\log K_1/K_2$  sollte somit bereits 1.4 betragen.<sup>35</sup> Im Falle der Mangan(II)-Komplexe besteht offensichtlich eine gewisse Kooperativität zwischen zwei Ligandeneinheiten, welche die Anlagerung eines zweiten Ligandmoleküls enorm begünstigen.



### 2.3.4.4 Metallkomplexe mit Zink(II)

Zink gehört ebenfalls zu den in der Waschflotte auftretenden Fremdkationen. Mit seiner  $3d^{10}$ -Elektronenkonfiguration nimmt das Zink(II)-Kation eine Sonderstellung unter den Übergangsmetallen ein, da diese Konfiguration keine Ligandenfeldstabilisierungsenergie liefert, die Stärke der Metall-Ligand-Bindung somit von anderen Faktoren bestimmt wird. Charakteristisch auftretende Modi sind die tetraedrische oder oktaedrische Koordination mit vier, respektive sechs Donoratomen.

Es wurden Titrationsen in äquimolarer Zusammensetzung als auch im Verhältnis 1:2 durchgeführt, wobei nur letztere in die Auswertung einfließen, da es im Verhältnis 1:1 immer zu einer Niederschlagsbildung ab  $\text{pH}=8$  kam, somit die Gleichgewichtseinstellung nicht gewährleistet war. Tabelle 16 zeigt die experimentell ermittelten Bruttobildungskonstanten und Titrationsbedingungen einer ausgewählten Titration.

**Tabelle 16** Bruttostabilitätskonstanten ( $\log \beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden C127 mit Zink(II) im Verhältnis M:L von 1:2 bei  $T=298 \text{ K}$ ,  $I=0.1 \text{ mol/l KCl}$  mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$\text{Zn}^{2+} : \text{C127 (M:L=1:2)}$	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
$[\text{L}]_{\text{total}}$	1.0 mmol/l
$[\text{M}]_{\text{total}}$	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	101
pH-Bereich	3.5 - 10.5
Mischzeit	600 s
$\log \beta_{122}^{[b]}$	22.8(3)
$\log \beta_{121}$	20.13(2)
$\log \beta_{120}$	13.31(5)
$\log \beta_{12-1}$	6.09(3)
$\log \beta_{12-2}$	-5.6(7)
$\sigma^{[c]}$	0.8879

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

<sup>[b]</sup>  $\beta_{xyz} = \frac{[\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z]}{[\text{M}]^x \cdot [\text{L}]^y \cdot [\text{H}]^z}$ ; <sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

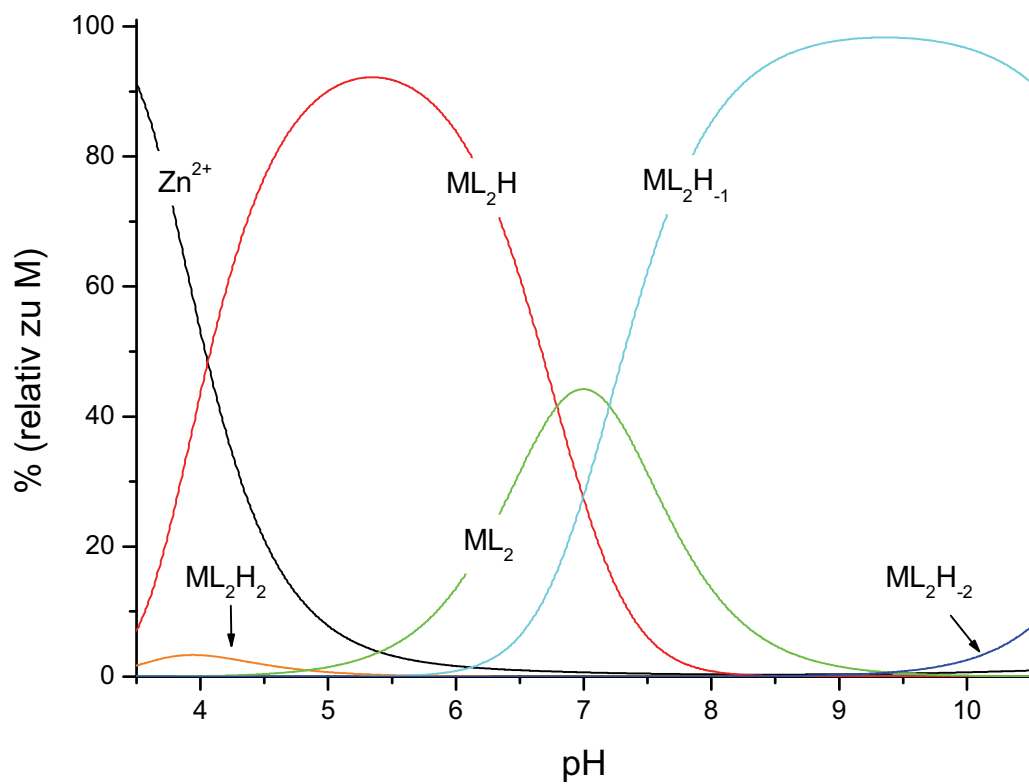
**Tabelle 17** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 4 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden C127 mit Zink(II), M:L = 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Zn <sup>2+</sup> : C127 (M:L= 1:2)	
log $\beta_{122}$ <sup>[b]</sup>	23.1(4)
log $\beta_{121}$	20.3(1)
log $\beta_{120}$	13.5(2)
log $\beta_{12-1}$	6.3(2)
log $\beta_{12-2}$	-5.3(5)

$$[a] \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$[b] \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

In Abb. 16 ist die errechnete Teilchenverteilung des Zink(II)-C127-Systems im Verhältnis Metall zu Ligand von 1:2 über einen pH Bereich von 3.5 bis 10.5 dargestellt.



**Abb. 16** Teilchenverteilung Zn<sup>2+</sup>:C127 M:L=1:2, pH=3.5-10.5, c<sub>L</sub>=0.5 mmol/l, c<sub>M</sub>=0.25 mmol/l, I<sub>KCl</sub>=0.1 mol/l, T=298 K.

---

Die Komplexbildung beginnt unter Bildung des einfach protonierten  $[\text{ML}_2\text{H}]^{3+}$  Teilchens, welches über einen Bereich von fast vier pH-Einheiten die Teilchenverteilung dominiert. Die zweifach protonierte, vierfach positiv geladene  $[\text{ML}_2\text{H}_2]^{4+}$  Spezies tritt nur in einem kleinen Bereich auf und erreicht bei  $\text{pH}=4$  ihr Verteilungsmaximum mit lediglich 5% Anteil. Im neutralen pH-Bereich tritt der Bis-Komplex  $[\text{ML}_2]^{2+}$  auf, welcher bei  $\text{pH}=7$  sein Verteilungsmaximum von 45% Anteil erreicht. Bereits früher, ab etwa  $\text{pH}=6$  beginnt die Bildung des einfach deprotonierten Bis-Komplexes  $[\text{ML}_2\text{H}_{-1}]^+$ , der die Teilchenverteilung ab  $\text{pH}=8$  dominiert und bei  $\text{pH}=10$  fast 100% Anteil erreicht. Weitere Deprotonierung führt zum  $[\text{ML}_2\text{H}_{-2}]$  Teilchen.

### 2.3.4.5 Zusammenfassung C127

Die experimentell bestimmten Bruttostabilitätskonstanten des Pyrimidinliganden C127 mit den Übergangsmetallen,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

**Tabelle 18 Zusammenfassung der experimentell ermittelten Bruttostabilitätskonstanten von C127 mit  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  mit Standardabweichung<sup>[a]</sup>. Die Bedingungen der einzelnen Auswertungen sind den vorangestellten Tabellen zu entnehmen.**

Metall	Tableau			Spezies	Bruttobildungskonstante log $\beta$
$\text{Cu}^{2+}$	1	2	2	$[\text{CuL}_2\text{H}_2]^{4+}$	28.7(2)
	1	2	1	$[\text{CuL}_2\text{H}]^{3+}$	25.0(3)
	1	2	0	$[\text{CuL}_2]^{2+}$	19.7(5)
	1	2	-1	$[\text{CuL}_2\text{H}_{-1}]^+$	12.9(5)
	1	2	-2	$[\text{CuL}_2\text{H}_{-2}]$	5.4(6)
	1	1	0	$[\text{CuL}]^{2+}$	11.78(3)
	1	1	-1	$[\text{CuLH}_{-1}]^+$	4.95(3)
	1	1	-2	$[\text{CuLH}_{-2}]$	-3.35(1)
$\text{Fe}^{2+}$	1	2	2	$[\text{FeL}_2\text{H}_2]^{4+}$	24.86(6)
	1	2	1	$[\text{FeL}_2\text{H}]^{3+}$	22.01(1)
	1	2	0	$[\text{FeL}_2]^{2+}$	18.5(4)
	1	2	-1	$[\text{FeL}_2\text{H}_{-1}]^+$	11.42(6)
	1	2	-2	$[\text{FeL}_2\text{H}_{-2}]$	4.2(1)
$\text{Fe}^{3+}$	1	2	2	$[\text{FeL}_2\text{H}_2]^{5+}$	26.54(9)
	1	2	1	$[\text{FeL}_2\text{H}]^{4+}$	21.2(1)
	1	2	0	$[\text{FeL}_2]^{3+}$	14.8(1)
	1	2	-1	$[\text{FeL}_2\text{H}_{-1}]^{2+}$	7.7(1)
	1	2	-2	$[\text{FeL}_2\text{H}_{-2}]^+$	-0.4(1)

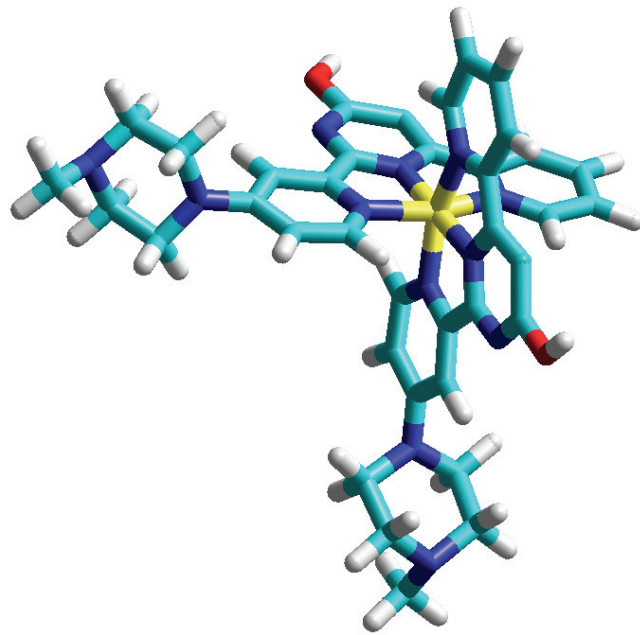
$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

**Tabelle 19** (Fortsetzung) Zusammenfassung der experimentell ermittelten Bruttostabilitätskonstanten von C127 mit  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  mit Standardabweichung<sup>[a]</sup>. Die Bedingungen der einzelnen Auswertungen sind den vorangestellten Tabellen zu entnehmen.

Metall	Tableau			Spezies	Bruttobildungskonstante log $\beta$
$\text{Mn}^{2+}$	1	1	0	$[\text{MnL}]^{2+}$	5.18(5)
	1	1	-1	$[\text{MnLH}_1]^+$	-1.26(4)
	1	2	0	$[\text{MnL}_2]^{2+}$	10.72(3)
	1	2	-1	$[\text{MnL}_2\text{H}_1]^+$	3.87(9)
	1	2	-2	$[\text{MnL}_2\text{H}_2]$	-3.4(1)
$\text{Zn}^{2+}$	1	2	2	$[\text{ZnL}_2\text{H}_2]^{4+}$	23.1(4)
	1	2	1	$[\text{ZnL}_2\text{H}]^{3+}$	20.3(1)
	1	2	0	$[\text{ZnL}_2]^{2+}$	13.5(2)
	1	2	-1	$[\text{ZnL}_2\text{H}_1]^+$	6.3(2)
	1	2	-2	$[\text{ZnL}_2\text{H}_2]$	-5.3(5)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

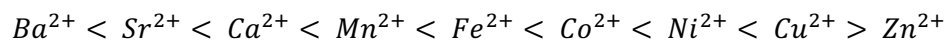
Die Titrationsergebnisse zeigen, rein qualitativ betrachtet, Bruttobildungskonstanten in einem mittleren Stabilitätsbereich, es wurden weder besonders stabile noch überraschend instabile Komplexe beobachtet. Da lediglich im Falle des Kupfer(II) und Mangan(II) Titrationsexperimente im äquimolaren Metall zu Ligand Verhältnis ausgewertet werden konnten treten nur hier Mono-Komplexe in signifikanten Anteilen auf. Es wurde ein atypisches Verhalten in Lösung beobachtet, da die individuellen Stabilitätskonstanten mit  $\log K_1 < \log K_2$  eine deutliche Favorisierung des Bis-Komplexes bewirken (siehe Kapitel 2.3.4.3). Aufgrund der Ausbildung von Bis-Komplexen erfolgt die Koordination wahrscheinlich meridional über einen zentralen Pyrimidin- und zwei Pyridinstickstoffatome ohne eine Interaktion der Piperazinreste, respektive der OH-Funktion. Ein Strukturvorschlag für einen solchen Bis-Komplex ist in Abb. 17 dargestellt.



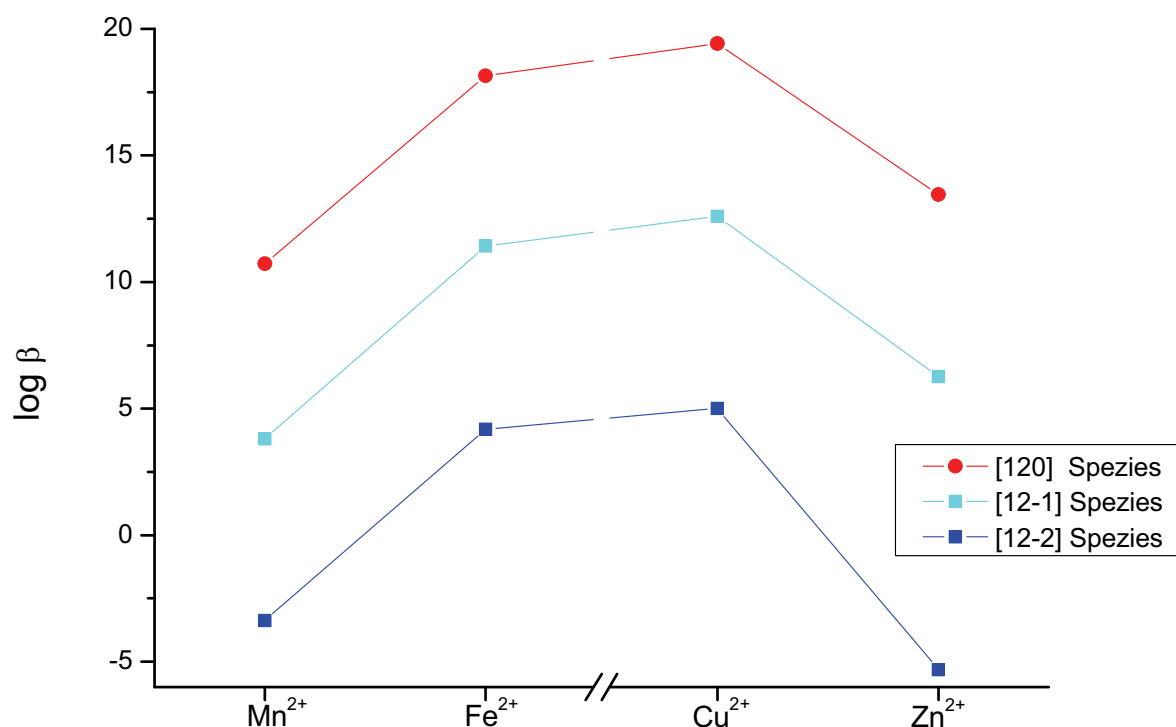
**Abb. 17**      **Strukturvorschlag für einen rein bis-meridional koordinierenden Komplex.**

Die Protonierung zur Ausbildung der  $[ML_2H]$  respektive  $[ML_2H_2]$  Komplexe erfolgt voraussichtlich an den peripheren Piperazinstickstoffatomen, die Deprotonierung zu den  $[ML_2H_{-1}]$ , bzw.  $[ML_2H_{-2}]$ -Spezies an den OH-Funktionen der zentralen Pyrimidinringe.

In nachfolgender Abb. 18 sind die Bruttostabilitätskonstanten der  $[ML_2]$ ,  $[ML_2H_{-1}]$  und  $[ML_2H_{-2}]$  Spezies gegen die entsprechenden zweifach positiv geladenen Übergangsmetallkationen aufgetragen. Man erkennt das Vorliegen einer Stabilitätsreihenfolge nach *Irving* und *Williams*<sup>36</sup>. Diese besagt, dass sich für einen gegebenen Liganden die Stabilität seiner Metallkomplexe mit zweifach positiv geladenen Metallkationen entsprechend der Folge



ändert.



**Abb. 18** Auftragung der Bruttostabilitätskonstanten zur Verdeutlichung des „*Irving Williams* Verhaltens“ (Da keine Stabilitätskonstanten mit  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  vorliegen, wurde zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  extrapoliert.)

Obige Abbildung zeigt ein *Irving-Williams* ähnliches Verhalten für die Komplexe des Liganden C127, wobei die Stabilisierung der Eisen(II)- im Vergleich zu den Kupfer(II)-Komplexen äußerst stark ausgeprägt ist. Dies kann einerseits in der zuvor diskutierten Stabilisierung der Eisen(II)-Bis-Komplexe durch eine große LFSE und kooperative Effekte, andererseits auch in der meridionalen Koordination der Kupfer(II)-Bis-Komplexe begründet sein. Eine rein bis-meridionale Koordination durch ein rigides Ligandsystem an einem oktaedrischen Metallzentrum führt zu einer Erniedrigung des *Jahn-Teller* Effektes, da diese Koordinationsgeometrie eine axiale Verzerrung nicht zulässt und damit zu einer Verringerung der Stabilitätskonstanten der Kupfer(II)-Bis-Komplexe führt.

### 2.3.5 Der Ligand C128 in Lösung

Im Vergleich zum unquaternisierten Pyrimidinliganden C127 sind nur drei der fünf potenziellen Protonierungsstufen experimentell bestimmbar, wobei die letzte Protonierung mit einem  $pK_S$  von kleiner zwei an der Bestimmungsgrenze der verwendeten Methode liegt. Die Quaternisierung am äußersten peripheren Piperazinstickstoffatom bedingt das Vorliegen einer deprotonierten Hydroxyfunktion am Pyrimidingrundkörper, so dass [L] als ungeladene Spezies auftritt. Diese zwitterionische Struktur unterbindet tautomere Mikrospezies, wie sie im Falle des C127 möglich sind.

Die  $pK_S$ -Werte des Liganden wurden durch alkalimetrische Titration mit KOH potentiometrisch bestimmt, die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

**Tabelle 20**  $pK_S$ -Werte und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden C128 bei  $T=298\text{ K}$ ,  $I=0.1\text{ mol/l KCl}$  mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$pK_S$ C128	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
$[L]_{\text{total}}$	1.0 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	131
pH-Bereich	2.5 - 10.5
Mischzeit	120 s
$pK_{S1}$ <sup>[b]</sup>	< 2
$pK_{S2}$	5.58(1)
$pK_{S3}$	7.79(1)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	0.4895

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

<sup>[b]</sup> für  $H_xL$  gilt:  $pK_{Si} = -\log K_{Si}$ ;  $K_{Si} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>



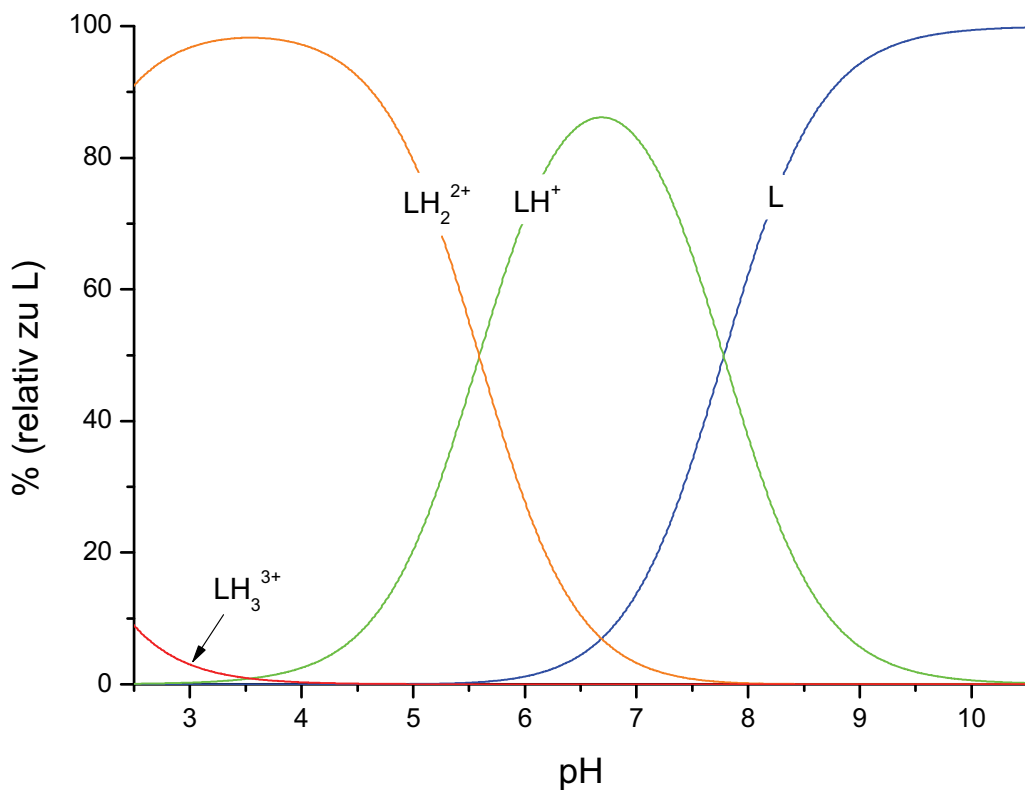
**Tabelle 21** Mittelwerte der  $pK_S$ -Werte aus 6 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden C128 bei  $T=298\text{ K}$ ,  $I=0.1\text{ mol/l KCl}$  mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$pK_S$ C128	
$pK_{S1}$ <sup>[b]</sup>	< 2
$pK_{S2}$	5.59(4)
$pK_{S3}$	7.78(3)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \text{für } H_xL \text{ gilt: } pK_{Si} = -\log K_{Si}; K_{Si} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$$

Die Quaternisierung des äußeren Stickstoffatoms des peripheren Piperazinrestes verringert die Anzahl der basischen Funktionalitäten, so dass nur noch ein Piperazinstickstoffatom protoniert werden kann, welches mit einem  $pK_{S3}$  von 7.78(3) innerhalb des erwarteten Bereichs liegt. Auch  $pK_{S2}$  mit einem Wert von 5.59(4) ist nahezu identisch mit  $pK_{S3}$  von C127 und kann dem Stickstoffatom des unsubstituierten Pyridinringes zugeordnet werden.



**Abb. 19** Teilchenverteilung C128 freier Ligand  $pH=2.5-10.5$ .  $c_L=1.0\text{ mmol/l}$ ,  $I_{KCl}=0.1\text{ mol/l}$ ,  $T=298\text{ K}$ .

In Abb. 19 ist die errechnete Teilchenverteilung des freien Liganden C128 über einen pH-Bereich von 2.5-10.5 dargestellt.

Zu Beginn dominiert das zweifach positiv geladene Teilchen  $[\text{LH}_2]^{2+}$  welches sukzessive über  $[\text{LH}]^+$  zur neutralen Spezies  $[\text{L}]$  deprotoniert wird, welche ab  $\text{pH}=9$  die einzige vorliegende Spezies ist. Das Teilchen  $[\text{LH}_3]^{3+}$  taucht nur im sauren pH-Bereich auf und erreicht bei  $\text{pH}=2.5$  lediglich einen Anteil von unter 10%.

### 2.3.6 Metallkomplexe des C128

Die Metallkomplexe des quaternisierten Pyrimidinliganden C128 wurden ebenfalls mit den Übergangsmetallen  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  untersucht. Die Titrationsen erfolgten, mit Ausnahme des Mangan(II) immer im Metall zu Ligand Verhältnis von 1:2 um die Bildung schwerlöslicher Hydroxidniederschläge zu unterbinden. Von der CIBA GRENZACH GmbH durchgeführte Screeningexperimente zeigen allgemein eine Erhöhung der Bleichaktivität durch eine Quaternisierung des Liganden. Ein Vergleich mit den zuvor ermittelten Stabilitätskonstanten des Pyrimidinliganden C127 sollte die Effekte der Quaternisierung auf die koordinations-chemischen Eigenschaften aufzeigen.

#### 2.3.6.1 Metallkomplexe mit Kupfer(II)

Analog zu den Titrationsexperimenten mit dem Pyrimidinliganden C127 wurden die Titrationsen mit C128 und Kupfer(II) durchgeführt.

Die Bruttostabilitätskonstanten sowie die Titrationsparameter sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

**Tabelle 22** Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden C128 mit Kupfer(II) im Verhältnis M:L von 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Cu <sup>2+</sup> : C128 (M:L=1:2)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	1.0 mmol/l
[M] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	100
pH-Bereich	1.8 – 11.0
Mischzeit	300 s
log $\beta_{122}$ <sup>[b]</sup>	29.9(1)
log $\beta_{121}$	25.82(9)
log $\beta_{120}$	20.3(1)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	0.8995

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

Die Mittelwerte aus drei unabhängigen Titrationsexperimenten sind in nachfolgender Tabelle 23 zusammengefasst.

**Tabelle 23** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 3 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden C128 mit Kupfer(II), M:L = 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

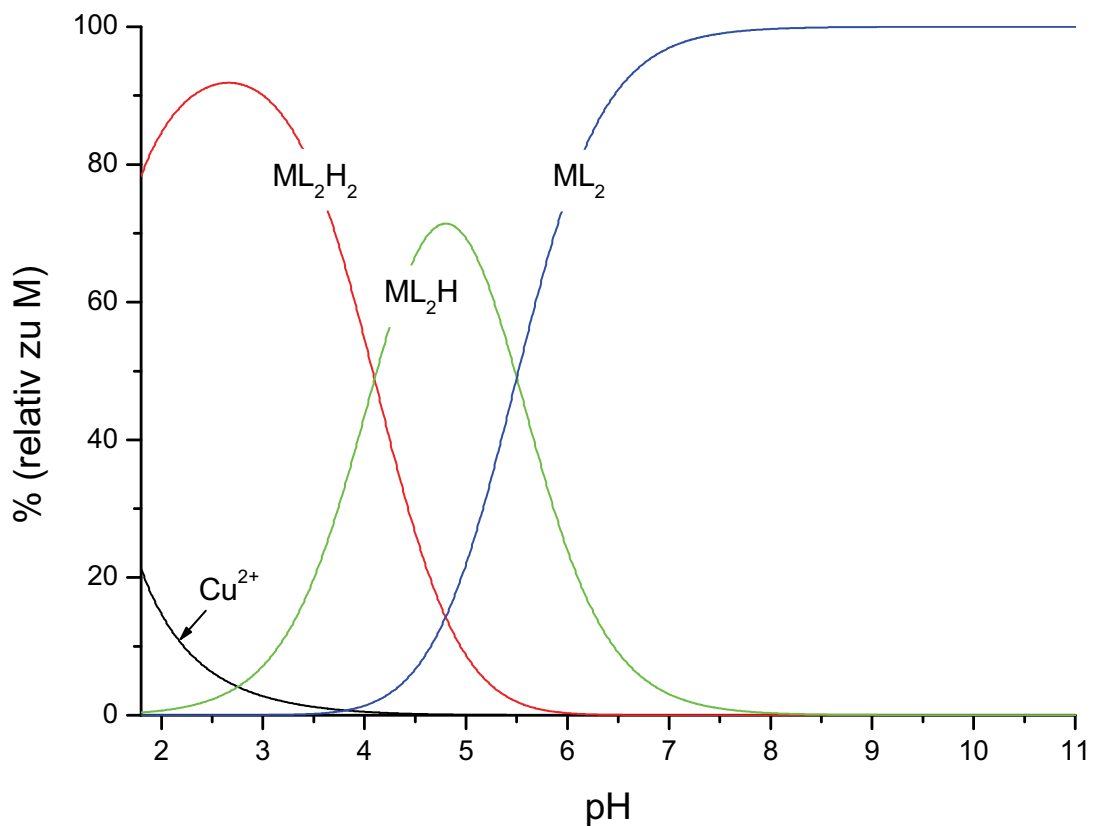
Cu <sup>2+</sup> : C128 (M:L=1:2)	
log $\beta_{122}$ <sup>[b]</sup>	30.0(1)
log $\beta_{121}$	25.9(1)
log $\beta_{120}$	20.4(2)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

Die ermittelten  $\log \beta$ -Werte liegen alle innerhalb der erwarteten Bereiche, leicht über denen des Kupfer(II)-C127-Systems, wobei die Differenzen der einzelnen Stabilitätskonstanten zwischen 1.5 und 0.5  $\log \beta$ -Einheiten liegen.

Abb. 20 zeigt die Teilchenverteilung des C128-Kupfer(II)-Systems im Verhältnis Metall zu Ligand von 1:2 über einen pH-Bereich von 1.8 bis 11.0.



**Abb. 20** Teilchenverteilung  $\text{Cu}^{2+}:\text{C128}$  M:L=1:2, pH=1.8-11.0,  $c_L=0.5$  mmol/l,  $c_M=0.25$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l, T=298 K.

Die Komplexbildung beginnt bereits sehr früh, so dass zu Beginn der Titration lediglich 20% freies Metall, aber bereits 80% des vierfach positiv geladenen  $[\text{ML}_2\text{H}_2]^{4+}$  Teilchens vorliegen. Dieses erreicht bei einem pH von 2.7 sein Verteilungsmaximum von 91% Anteil. Deprotonierung führt über  $[\text{ML}_2\text{H}]^{3+}$  mit einem Maximum von 70% bei pH=4.8 zum zweifach positiv geladenen Bis-Komplex  $[\text{ML}_2]^{2+}$ , welcher ab pH=7 zum dominierenden Teilchen wird und ab einem pH von 8 als einzige Spezies vorliegt.

### 2.3.6.2 Metallkomplexe mit Eisen(II)/(III)

Es wurden potentiometrische Messungen mit  $\text{Fe}^{2+}$  als auch  $\text{Fe}^{3+}$  analog zu den Titrationsen mit C127 durchgeführt.

#### a) Metallkomplexe mit Eisen(II)

Die Titrationsen des Eisen(II)-C128-Systems wurden im Metall zu Ligand Verhältnis von 1:2 über einen pH von 2 bis 7 durchgeführt. Oberhalb von pH=7 konnten die Titrationsen nicht ausgewertet werden, da dort die Bildung schwerlöslicher Spezies beobachtet wurde und somit die Gleichgewichtsbedingung nicht mehr erfüllt war.

Die Bruttostabilitätskonstanten sowie die Titrationsparameter sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

**Tabelle 24** Bruttostabilitätskonstanten ( $\log \beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden C128 mit Eisen(II) im Verhältnis M:L von 1:2 bei  $T=298\text{ K}$ ,  $I=0.1\text{ mol/l KCl}$  mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$\text{Fe}^{2+} : \text{C128 (M:L=1:2)}$	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
$[\text{L}]_{\text{total}}$	1.0 mmol/l
$[\text{M}]_{\text{total}}$	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	94
pH-Bereich	2.1 - 7.4
Mischzeit	500 s
$\log \beta_{122}^{[b]}$	26.4(4)
$\log \beta_{121}$	23.70(6)
$\log \beta_{120}$	19.94(6)
$\sigma^{[c]}$	1.5178

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

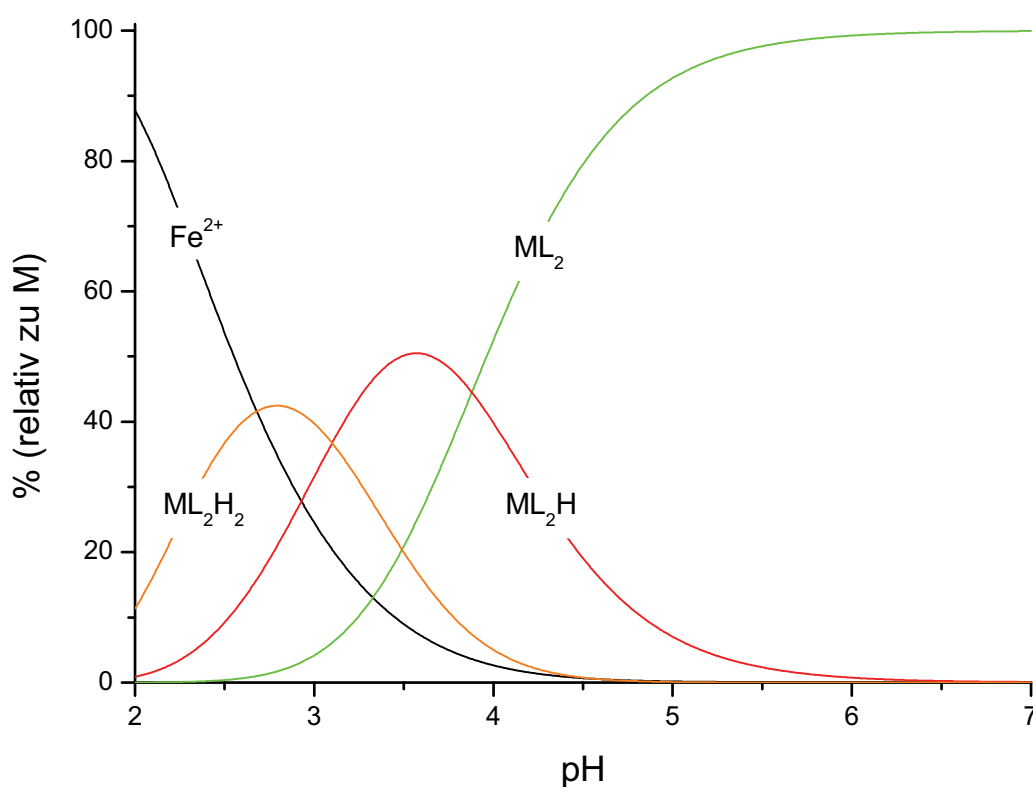
**Tabelle 25** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 2 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden C128 mit Eisen(II), M:L = 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Fe <sup>2+</sup> : C128 (M:L=1:2)	
log $\beta_{122}$ <sup>[b]</sup>	26.6(1)
log $\beta_{121}$	23.75(5)
log $\beta_{120}$	20.1(2)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

In Abb. 21 ist die errechnete Teilchenverteilung des Liganden C128 mit Eisen(II) im Metall zu Ligand Verhältnis von 1:2 über einen pH-Bereich von 2.0 - 7.0 dargestellt.

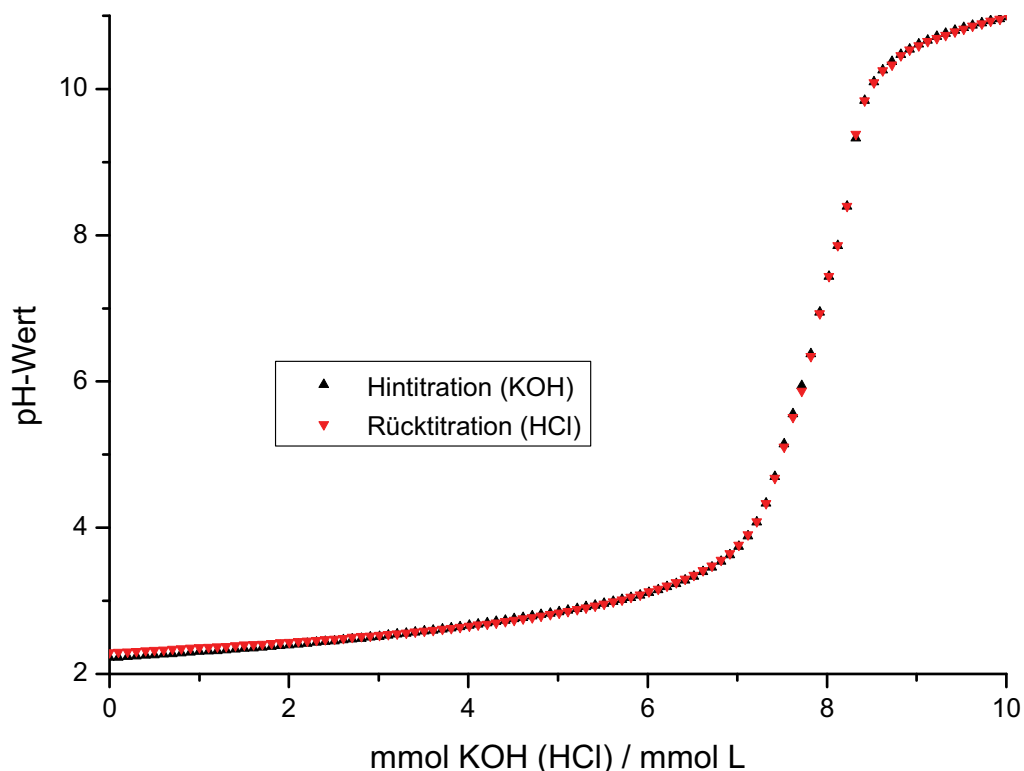


**Abb. 21** Teilchenverteilung Fe<sup>2+</sup>:C128 M:L=1:2, pH=2.0-7.0 , c<sub>L</sub>=0.5 mmol/l, c<sub>M</sub>=0.25 mmol/l, I<sub>KCl</sub>=0.1 mol/l, T=298 K.

Die Komplexbildung beginnt bereits unterhalb einem pH von zwei mit der Ausbildung des zweifach protonierten, vierfach positiv geladenen  $[\text{ML}_2\text{H}_2]^{4+}$  Teilchens, welches bei  $\text{pH}=2.8$  sein Verteilungsmaximum von 43% erreicht. Die Deprotonierung dieser Spezies führt zur dreifach positiv geladenen  $[\text{ML}_2\text{H}]^{3+}$  Spezies, welche ihr Maximum mit 51% Anteil bei  $\text{pH}=3.7$  erreicht. Bereits ab  $\text{pH}=2.5$  beginnt die Bildung des  $[\text{ML}_2]^{2+}$  Komplexes, der ab  $\text{pH}=5$  die Teilchenverteilung dominiert und bei  $\text{pH}=6$  annähernd zu 100% Anteil vorliegt.

## b) Metallkomplexe mit Eisen(III)

Die Titrationsexperimente des quaternisierten Liganden mit Eisen(III) im Metall zu Ligand Verhältnis 1:2 konnten trotz des hohen Löslichkeitsproduktes des Eisen(III)-Hydroxids bis zu einem pH-Wert von 11 durchgeführt werden. Zu keinem Zeitpunkt wurde eine Niederschlagsbildung beobachtet, was aus der Darstellung der Titrationskurven der Hin- und Rücktitration ersichtlich wird (siehe Abb. 22).



**Abb. 22** Titrationskurve Hin- und Rücktitration C128 mit Eisen(III), ( $M:L=1:2$ ,  $c_L=1.0$  mmol/l,  $c_M=0.5$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l,  $T=298$  K) zur Verdeutlichung der Gleichgewichtseinstellung.

Nachfolgende Tabellen zeigen eine Zusammenfassung der experimentell bestimmten Bruttostabilitätskonstanten sowie der Titrationsparameter.

**Tabelle 26** Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden C128 mit Eisen(III) im Verhältnis M:L von 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Fe <sup>3+</sup> : C128 (M:L=1:2)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	1.0 mmol/l
[M] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	101
pH-Bereich	2.0 - 11.0
Mischzeit	600 s
log $\beta_{122}$ <sup>[b]</sup>	27.29(9)
log $\beta_{121}$	23.77(8)
log $\beta_{120}$	16.9(2)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	1.6789

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

**Tabelle 27** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 3 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden C128 mit Eisen(III), M:L = 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

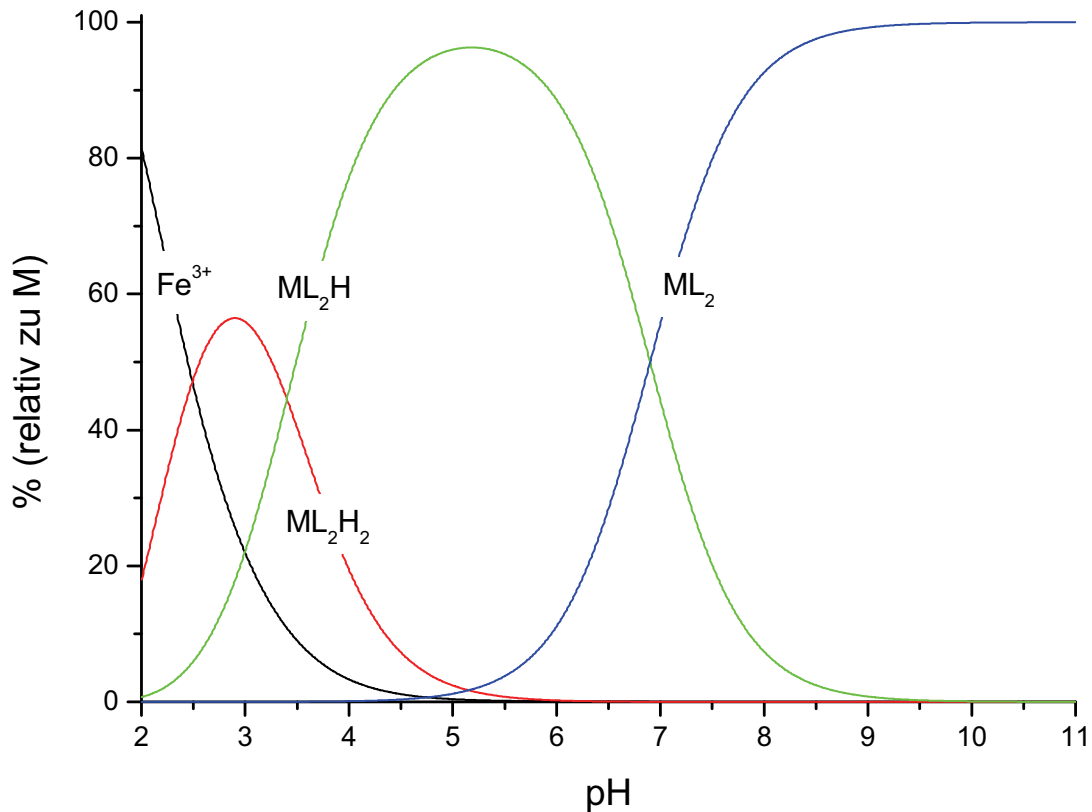
Fe <sup>3+</sup> : C128 (M:L=1:2)	
log $\beta_{122}$ <sup>[b]</sup>	27.1(1)
log $\beta_{121}$	23.66(8)
log $\beta_{120}$	16.8(1)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$



In Abb. 23 ist die Teilchenverteilung des Systems Eisen(III)-C128 im Verhältnis 1:2 über einen pH-Bereich von 2.0 bis 11.0 dargestellt.



**Abb. 23** Teilchenverteilung Fe<sup>3+</sup>:C128 M:L=1:2, pH=2.0-11.0, c<sub>L</sub>=0.5 mmol/l, c<sub>M</sub>=0.25 mmol/l, I<sub>KCl</sub>=0.1 mol/l, T=298 K.

Bereits zu Beginn der Titration bei pH=2 sind nur 80% freies Metall in Lösung, da etwa 20% als fünffach positiv geladene [ML<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>5+</sup> Spezies vorliegen, welche bei einem pH von 3 ihr Verteilungsmaximum von 58% Anteil erreicht. Deprotonierung führt zum vierfach positiv geladenen Komplex [ML<sub>2</sub>H]<sup>4+</sup>, welcher über einen Bereich von fast vier pH-Einheiten die dominierende Spezies in der Teilchenverteilung darstellt und bei pH=5 mit 95% Anteil ihr Verteilungsmaximum durchläuft. Ab pH=6 bildet sich der dreifach positiv geladene Bis-Komplex [ML<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>, der ab pH=8 zur dominierenden Spezies wird.

Die Ergebnisse der Titrationsexperimente mit dem Pyrimidinliganden C128 zeigen auch hier eine ungewöhnliche Erhöhung der Basizität der Komplexe vom Fe<sup>2+</sup> zu Fe<sup>3+</sup>. In Tabelle 28 sind die aus den Bruttostabilitätskonstanten errechneten pK<sub>S</sub>-Werte zusammengefasst. Ein Vergleich mit den pK<sub>S</sub>-Werten des Eisen-C127-Systems zeigt im Falle des Eisen(II) Differenzen im Fehlerintervall, im Falle des Eisen(III) für die erste Deprotonierung ein

$\Delta pK_S$  von 1.9 für die zweite Deprotonierung lediglich 0.5. Die Erhöhung der Acidität der ersten Deprotonierung kann hier in unterschiedlichen Protonierungsstellen im Vergleich zum C127 begründet liegen. Analog dem unquaternisierten Pyrimidinliganden wird eine deutliche Stabilisierung des Eisen(II)-Bis-Komplexes ( $[\text{Fe(II)L}_2]^{2+}$ ) mit 3.3 log  $\beta$ -Einheiten im Vergleich zum Eisen(III)-Bis-Komplex ( $[\text{Fe(III)L}_2]^{3+}$ ) beobachtet.

**Tabelle 28**  $pK_S$  Werte (aus den log  $\beta$ -Werten) der Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe des C128, M:L=1:2,  $c_M=0.5$  mmol/l,  $c_L=1.0$  mmol/l bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standard-Abweichungen in Klammern<sup>[a]</sup> im Vergleich zu C127.

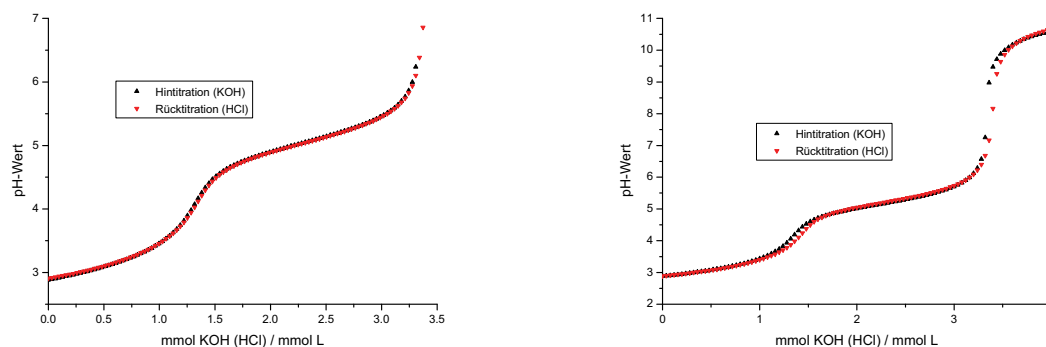
Metall	Spezies ( $M_xL_yH_z$ )			log $\beta$	$pK_S$ C128	$pK_S$ C127 <sup>[b]</sup>	$\Delta pK_S$
$\text{Fe}^{2+}$	1	2	2	26.6(1)	2.9	2.9	0.0
	1	2	1	23.75(5)	3.7	3.5	0.2
	1	2	0	20.1(2)			
$\text{Fe}^{3+}$	1	2	2	27.1(1)	3.4	5.3	1.9
	1	2	1	23.66(8)	6.9	6.4	0.5
	1	2	0	16.8(1)			

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

<sup>[b]</sup> Die  $pK_S$ -Werte wurden Tabelle 12 entnommen.

### 2.3.6.3 Metallkomplexe mit Mangan(II)

Analog zu den Titrationsexperimenten mit C127 wurden die Titrations in äquimolaren Metall zu Ligand Verhältnissen, als auch im Überschuss Ligand durchgeführt um ein vollständiges Teilchenmodell für das Mangan(II)-C128-System zu erhalten. Beide Ansätze lieferten ein eindeutiges und identisches Teilchenmodell, bestehend aus lediglich zwei auftretenden Spezies. Durch Überschuss an Ligand konnte der pH-Bereich der Titration ausgeweitet werden, da die Bildung schwerlöslicher Mangan(II)-Hydroxidniederschläge jenseits pH=9 unterbunden wurde (siehe Abb. 24).



**Abb. 24** Titrationskurve Hin- und Rücktitration C128 mit Mangan(II) im Metall zu Ligand Verhältnis 1:1 (links) und (1:2) zur Verdeutlichung der pH-Ausweitung und Gleichgewichtseinstellung.

Nachfolgende Tabellen zeigen eine Zusammenfassung der experimentell bestimmten Bruttostabilitätskonstanten sowie der Titrationsparameter.

**Tabelle 29** Bruttostabilitätskonstanten ( $\log \beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden C128 mit Mangan(II) im Verhältnis M:L von 1:2 bei  $T=298\text{ K}$ ,  $I=0.1\text{ mol/l KCl}$  mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$\text{Mn}^{2+} : \text{C128 (M:L=1:2)}$	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
$[\text{L}]_{\text{total}}$	1.0 mmol/l
$[\text{M}]_{\text{total}}$	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	103
pH-Bereich	2.8 - 10.5
Mischzeit	300 s
$\log \beta_{120}$ <sup>[b]</sup>	12.57(4)
$\log \beta_{110}$	5.9(1)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	1.6342

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[\text{M}_x \text{L}_y \text{H}_z]}{[\text{M}]^x \cdot [\text{L}]^y \cdot [\text{H}]^z}$$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

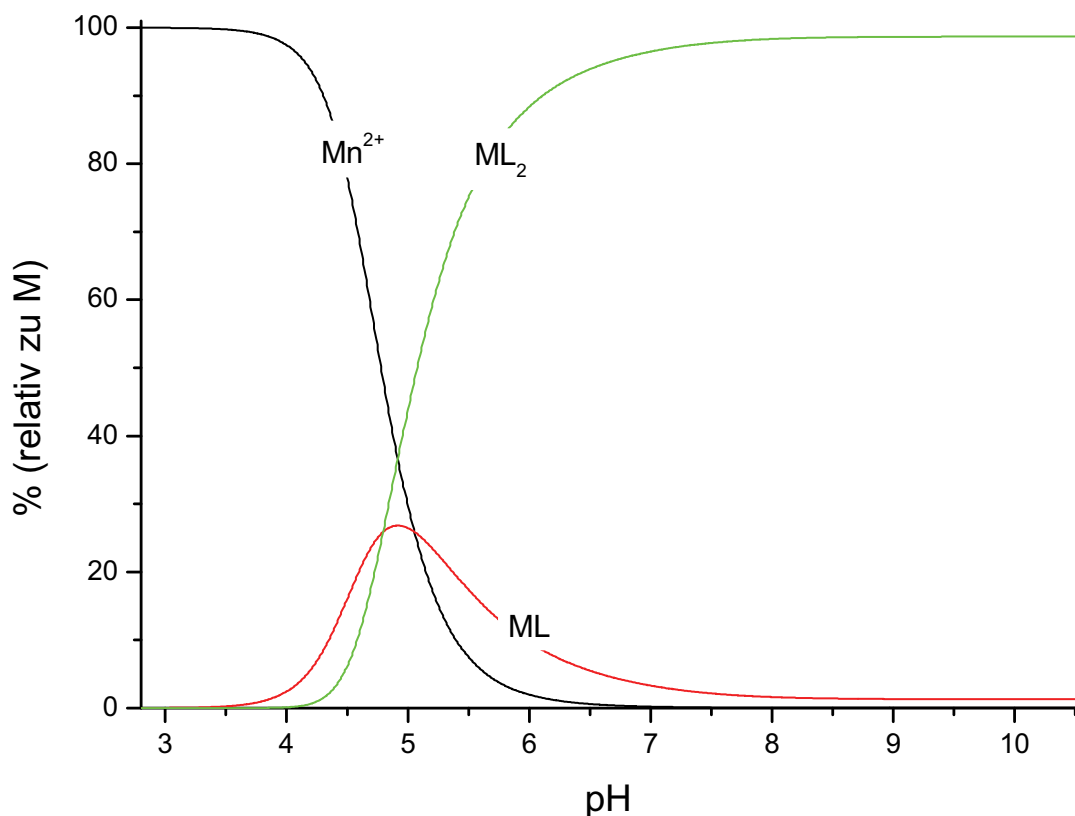
**Tabelle 30** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 6 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden C128 mit Mangan(II), M:L = 1:1 und 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Mn <sup>2+</sup> : C128 (M:L= 1:1 und 1:2)	
log $\beta_{120}$ <sup>[b]</sup>	12.48(3)
log $\beta_{110}$	6.07(7)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

Abb. 25 zeigt die Teilchenverteilung des Mangan-C128-Systems über einen pH-Bereich von 2.8 bis 10.5 in einem Metall zu Ligand Verhältnis von 1:2.



**Abb. 25** Teilchenverteilung Mn<sup>2+</sup>:C128 M:L=1:2, pH=2.8-10.5, c<sub>L</sub>=0.5 mmol/l, c<sub>M</sub>=0.25 mmol/l, I<sub>KCl</sub>=0.1 mol/l, T=298 K.

Die Komplexbildung beginnt vergleichsweise spät ab einem pH von 3.5 unter Ausbildung des [ML]<sup>2+</sup> Mono-Komplexes, welcher bei pH=5 sein Maximum von unter 30% Anteil erreicht. Die

weitere Anlagerung eines Ligandmoleküls führt zum  $[\text{ML}_2]^{2+}$  Bis-Komplex welcher sich nahezu gleichzeitig mit der  $[\text{ML}]^{2+}$  Spezies bildet und ab  $\text{pH}=5$  die Teilchenverteilung dominiert. Im neutralen und alkalischen  $\text{pH}$ -Bereich existiert praktisch nur der  $[\text{ML}_2]^{2+}$  Bis-Komplex mit einem Anteil von über 95%.

Eine Betrachtung der individuellen Stabilitätskonstanten zeigt, wie bereits bei C127 beobachtet, ein ungewöhnliches Koordinationsverhalten mit  $\log K_1 < \log K_2$ . Die Verhältnisse der individuellen Stabilitätskonstanten  $\log K_1/K_2$  liegen hier in einem Bereich von 0.5. Im Falle der Mangan(II)-Komplexe des quaternisierten Pyrimidinliganden C128 besteht offensichtlich eine gewisse Kooperativität zwischen zwei Ligandeneinheiten, welche analog zum unquaternisierten C127 die Anlagerung eines zweiten Ligandmoleküls an einen bereits gebildeten Mono-Komplex enorm begünstigen.

#### 2.3.6.4 Metallkomplexe mit Zink(II)

Zink(II)-Ionen treten ubiquitär in Waschflotten auf. Besonders gealterte Zinkrohrleitungen stellen eine Quelle für hohe Zink(II)-Konzentrationen im Trinkwasser dar. Die Bildung stabiler Zink(II)-Ligand-Komplexe beeinflusst somit direkt die aktive Katalysatorkonzentration in einer Waschlauge. Zur Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten wurden potentiometrische Titrations zur Bestimmung der komplexbildenden Eigenschaften des Liganden C128 mit Zink(II) durchgeführt.

Die experimentell bestimmten Bruttostabilitätskonstanten, sowie die Parameter der Titrations sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst. Die Titrations wurden im Metall zu Ligand Verhältnis von 1:2 durchgeführt, die Gleichgewichtseinstellung wurde durch acidimetrische Rücktitration überprüft.

**Tabelle 31** Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden C128 mit Zink(II) im Verhältnis M:L von 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Zn <sup>2+</sup> : C128 (M:L=1:2)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	1.0 mmol/l
[M] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	101
pH-Bereich	2.5 - 11.0
Mischzeit	600 s
log $\beta_{122}$ <sup>[b]</sup>	26.44(7)
log $\beta_{121}$	22.90(4)
log $\beta_{120}$	18.80(3)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	1.2914

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

**Tabelle 32** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 3 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden C128 mit Zink(II), M:L = 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

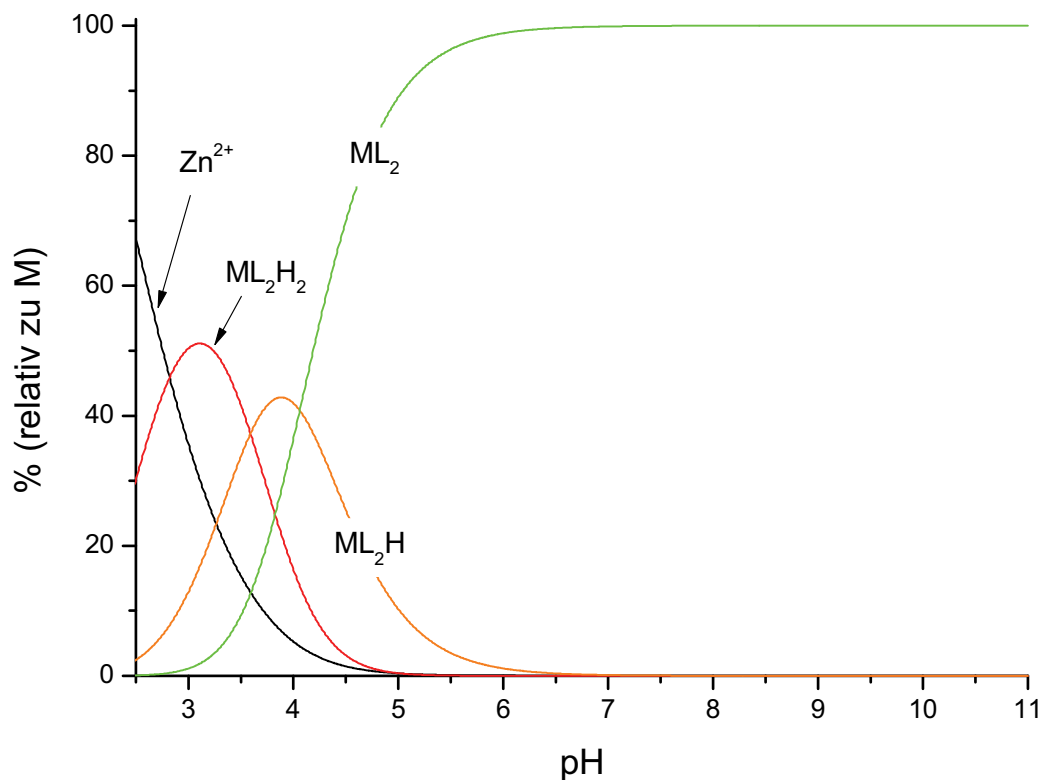
Zn <sup>2+</sup> : C128 (M:L=1:2)	
log $\beta_{122}$ <sup>[b]</sup>	26.41(9)
log $\beta_{121}$	22.83(6)
log $\beta_{120}$	18.75(8)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

Eine Betrachtung der Bruttokonstanten des Systems zeigt eine deutliche Stabilisierung der Zink(II)-Komplexe, in einem Stabilitätsbereich zwischen  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$ . Dieser Umstand ist für ein  $d^{10}$ -Kation ungewöhnlich, da diese Komplexe nicht ligandfeldstabilisiert sind und deutet auf eine gewisse Selektivität des Ligandsystems für dieses Kation hin.

Abb. 26 zeigt die errechnete Teilchenverteilung des Systems Zink(II)-C128 in einem Metall zu Ligand Verhältnis von 1:2 über einen pH-Bereich von 2.5 bis 11.0.



**Abb. 26** Teilchenverteilung  $\text{Zn}^{2+}$ :C128 M:L=1:2, pH=2.5-11.0,  $c_L=0.5$  mmol/l,  $c_M=0.25$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l, T=298 K.

Zu Beginn der Titration liegen lediglich 67% freies Zink(II) vor 30% sind bereits bei pH=2.5 als vierfach positiv geladene  $[\text{ML}_2\text{H}_2]^{4+}$  Spezies gebunden. Diese Spezies erreicht bei pH=3 ihr Verteilungsmaximum von 50% Anteil. Die sukzessive Deprotonierung führt über das dreifach positiv geladene  $[\text{ML}_2\text{H}]^{3+}$  Teilchen mit einem Maximum von 43% Anteil bei pH=4 zur dominanten Spezies der Teilchenverteilung, dem  $[\text{ML}_2]^{2+}$  Bis-Komplex. Dieser erreicht bei pH=6 sein Verteilungsmaximum von fast 100% Anteil und stellt im neutralen bis alkalischen Bereich die einzige Spezies in der Teilchenverteilung dar.

### 2.3.6.5 Zusammenfassung C128

Die Quaternisierung des peripheren Stickstoffatoms des Piperazinrestes führt zu einer drastischen Reduzierung der Teilchen in Lösung. Generell werden keine deprotonierten Spezies beobachtet, was in der Teilchendefinition des Liganden C128 begründet liegt. Die Hydroxygruppe des Liganden liegt bereits in ungeladener Form [L] des Liganden deprotoniert vor, so dass keine weitere Deprotonierung am Ligandmolekül erfolgen kann.

**Tabelle 33 Zusammenfassung der experimentell ermittelten Bruttostabilitätskonstanten von C128 mit  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ . Die Bedingungen der einzelnen Auswertungen sind den vorangestellten Tabellen zu entnehmen.**

Metall	Tableau			Spezies	Bruttobildungskonstante log $\beta$
$\text{Cu}^{2+}$	1	2	2	$[\text{CuL}_2\text{H}_2]^{4+}$	30.0(1)
	1	2	1	$[\text{CuL}_2\text{H}]^{3+}$	25.9(1)
	1	2	0	$[\text{CuL}_2]^{2+}$	20.4(2)
$\text{Fe}^{2+}$	1	2	2	$[\text{FeL}_2\text{H}_2]^{4+}$	26.6(1)
	1	2	1	$[\text{FeL}_2\text{H}]^{3+}$	23.75(5)
	1	2	0	$[\text{FeL}_2]^{2+}$	20.1(2)
$\text{Fe}^{3+}$	1	2	2	$[\text{FeL}_2\text{H}_2]^{5+}$	27.1(1)
	1	2	1	$[\text{FeL}_2\text{H}]^{4+}$	23.66(8)
	1	2	0	$[\text{FeL}_2]^{3+}$	16.8(1)
$\text{Mn}^{2+}$	1	2	0	$[\text{MnL}_2]^{2+}$	12.48(3)
	1	1	0	$[\text{MnL}]^{2+}$	6.07(7)
$\text{Zn}^{2+}$	1	2	2	$[\text{ZnL}_2\text{H}_2]^{4+}$	26.41(9)
	1	2	1	$[\text{ZnL}_2\text{H}]^{3+}$	22.83(6)
	1	2	0	$[\text{ZnL}_2]^{2+}$	18.75(8)

Eine Auftragung (Abb. 27) der Bruttostabilitätskonstanten der  $[\text{ML}_2]$  Spezies<sup>[5]</sup> gegen die entsprechenden zweifach positiv geladenen Übergangsmetallkationen zeigt ein *nicht-Irving-Williams* Verhalten. Die Stabilisierung der Kupfer(II)-Bis-Komplexe ist bedingt durch den

<sup>[5]</sup> Eine Auftragung erfolgte lediglich für die  $[\text{ML}_2]$ -Spezies, da diese die einzige Spezies darstellt, welche in allen Titrationsexperimenten mit den Übergangsmetallen  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  auftritt.



zuvor diskutierten rein bis-meridionalen Koordinationsmodus ihrer Möglichkeit zur *Jahn-Teller* Verzerrung beraubt, was in kleineren Stabilitätskonstanten resultiert. Weiterhin wird eine gewisse Selektivität des Liganden für Eisen(II) und Zink(II) beobachtet, da die Bis-Komplexe dieser Metalle eine deutliche Stabilisierung erfahren. Im Falle des Eisen(II) kann die Erhöhung der Stabilität in der großen Ligandfeldstabilisierungsenergie eines *low-spin*  $\text{Fe}^{2+}$ -Zentrums begründet liegen, wie sie ebenfalls zuvor diskutiert wurde. Die vergleichsweise hohe Stabilitätskonstanten für das Zink(II)-Kation deuten auf eine gewisse Selektivität des Ligandensystems für dieses Übergangsmetallkation hin.

Alle ermittelten Bruttokonstanten liegen durchschnittlich ein bis zwei log  $\beta$ -Einheiten über den vergleichbaren Metallkomplexen des C127.

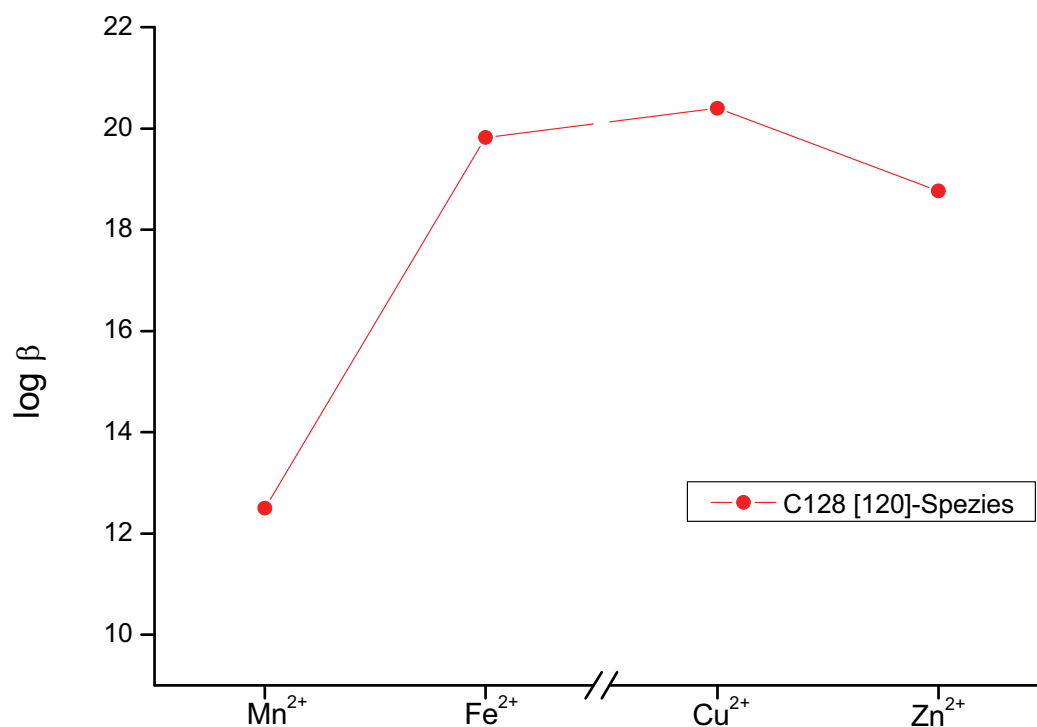


Abb. 27

**Auftragung der Bruttostabilitätskonstanten zur Verdeutlichung des *Nicht-Irving Williams* Verhaltens. (Da keine Stabilitätskonstanten mit  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  vorliegen, wurde zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  extrapoliert.)**

### 2.3.7 Diskussion der Ergebnisse

Aus den Titrationsexperimenten wird die Auswirkung der Quaternisierung des Liganden auf das komplexchemische Verhalten ersichtlich. Die zusätzliche Methylgruppe am äußersten, peripheren Piperazinstickstoffatom führt zu einer signifikanten Erhöhung der Bruttostabilitätskonstanten zwischen minimal 0.6 ( $[ML_2H_2]$  Spezies  $Fe^{2+}$ ) und maximal 5.8 ( $[ML_2]$  Spezies  $Zn^{2+}$ ) log  $\beta$ -Einheiten im Vergleich zum Pyrimidinliganden C127. In Tabelle 34 sind die experimentellen Daten zusammengefasst.

**Tabelle 34** Zusammenfassung der experimentell ermittelten Bruttostabilitätskonstanten von C127 und C128 mit  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+/3+}$ ,  $Mn^{2+}$  und  $Zn^{2+}$  mit Standardabweichung in Klammern<sup>[a]</sup>. Die Bedingungen der einzelnen Auswertungen sind den vorangestellten Tabellen zu entnehmen. Die Differenzen der log  $\beta$ -Werte sind auf eine Nachkommastelle gerundet.

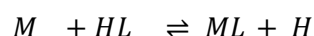
Metall	Tableau			log $\beta$ C127	log $\beta$ C128	Differenz $\Delta$
	1	2	2			
$Cu^{2+}$	1	2	2	28.7(2)	30.0(1)	1.3
	1	2	1	25.0(3)	25.9(1)	0.9
	1	2	0	19.7(5)	20.4(2)	0.7
	1	2	-1	12.9(5)		
	1	2	-2	5.4(6)		
	1	1	0	11.78(3)		
	1	1	-1	4.95(3)		
	1	1	-2	-3.35(1)		
$Fe^{2+}$	1	2	2	24.86(6)	26.6(1)	1.7
	1	2	1	22.01(1)	23.75(5)	1.7
	1	2	0	18.5(4)	20.1(2)	1.6
	1	2	-1	11.42(6)		
	1	2	-2	4.2(1)		
$Fe^{3+}$	1	2	2	26.54(9)	27.1(1)	0.6
	1	2	1	21.2(1)	23.66(8)	2.5
	1	2	0	14.8(1)	16.8(1)	2.0
	1	2	-1	7.7(1)		
	1	2	-2	-0.4(1)		

Tabelle 34 Fortsetzung

Metall	Tableau			log $\beta$ C127	log $\beta$ C128	Differenz $\Delta$
Mn <sup>2+</sup>	1	1	0	5.18(5)	6.07(7)	0.9
	1	2	0	10.72(3)	12.48(3)	1.8
	1	2	-1	3.87(9)		
	1	1	-1	-1.26(4)		
	1	2	-2	-3.4(1)		
Zn <sup>2+</sup>	1	2	2	23.1(4)	26.41(9)	3.3
	1	2	1	20.3(1)	22.83(6)	2.5
	1	2	0	13.5(2)	18.75(8)	5.8
	1	2	-1	6.3(2)		
	1	2	-2	-5.3(5)		

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

Ein reiner Vergleich der Bruttostabilitätskonstanten erlaubt noch keine Rückschlüsse darauf welcher der beiden Liganden die thermodynamisch stabileren Metallkomplexe bei gegebenem pH ausbildet, da immer die Konkurrenzreaktion zwischen Ligand und Metall, als auch die zwischen Ligand und Protonen betrachtet werden muss.

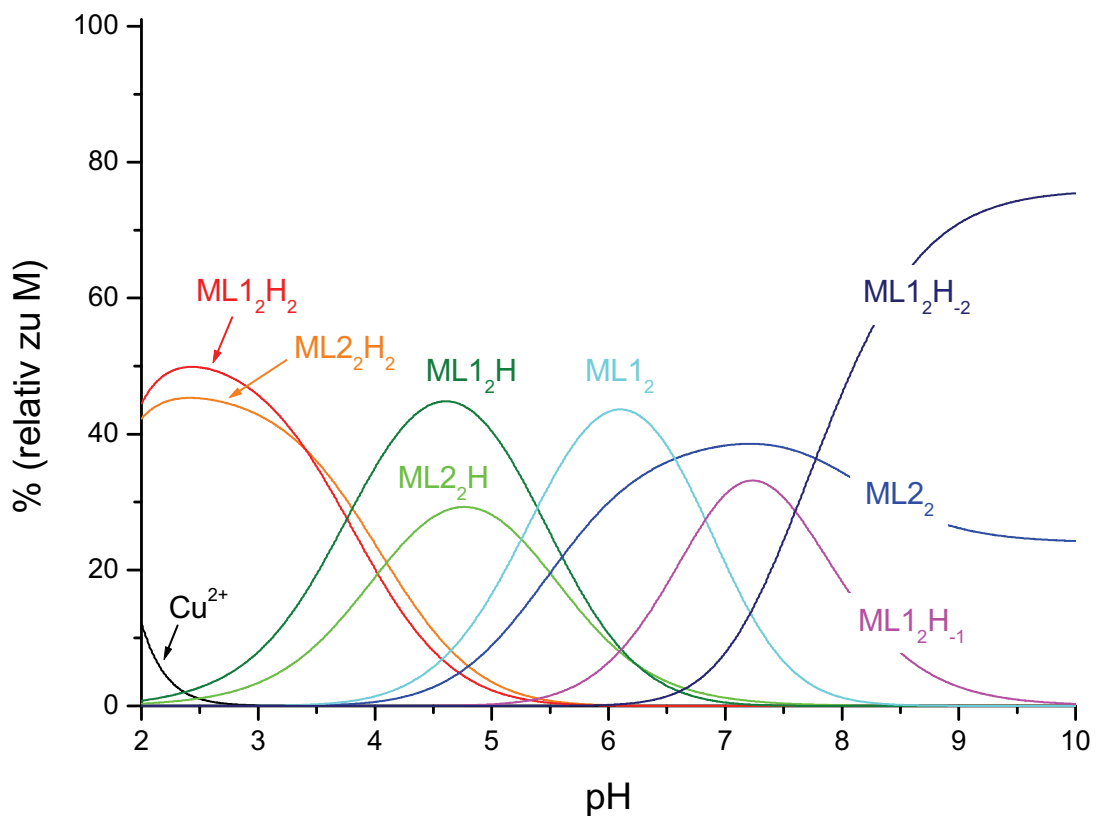


Die Kernfrage, die sich beim Vergleich der beiden Pyrimidinliganden stellt ist: Welcher Ligand bildet bei gegebenem Metall und definiertem pH die thermodynamisch stabileren und somit dominierenden Spezies aus?

Um diese Frage zu beantworten wurden Titrationsexperimente mit Hyss2006<sup>86</sup> simuliert. Bei allen Konkurrenzrechnungen galten folgende Randbedingungen:

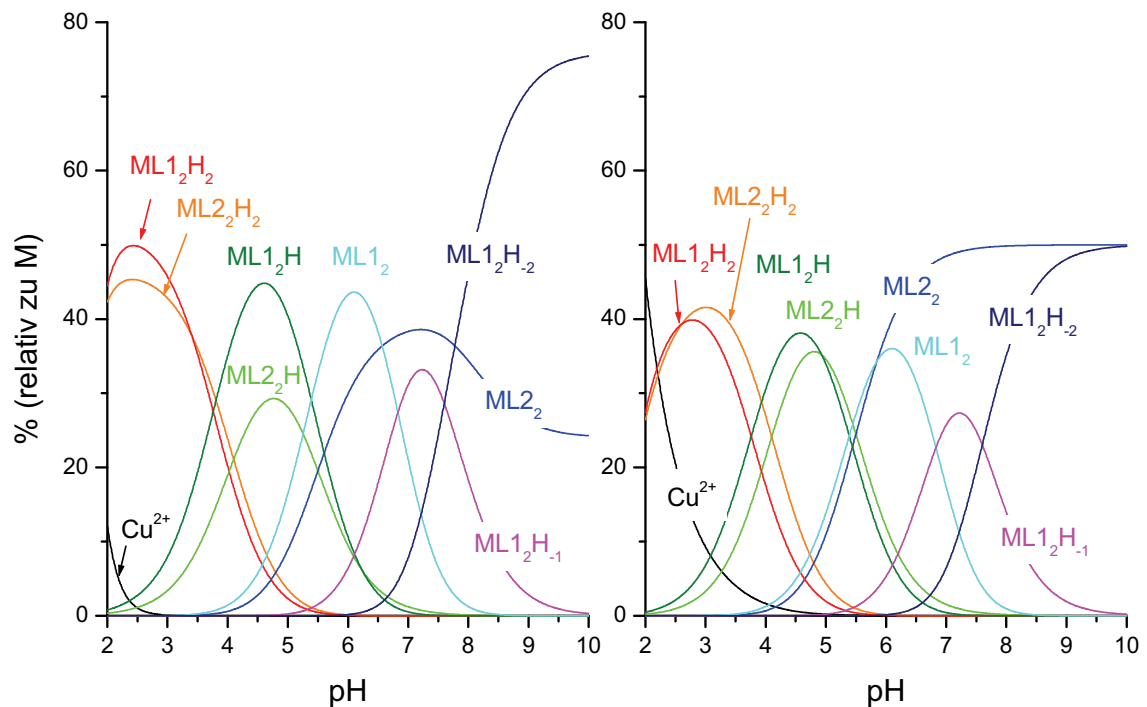
- Es werden keine gemischten Komplexe betrachtet, da für diese keine experimentellen Daten vorliegen.
- Die Titrations berücksichtigen nur die angegebenen Metall zu Ligand Verhältnisse.
- Die theoretischen Experimente beinhalten die Rahmenbedingungen der realen Experimente bezüglich Temperatur und Inertelektrolytkonzentrationen.

Abb. 28 zeigt die Teilchenverteilung der Berechnung des Konkurrenzfalles Kupfer(II) mit den beiden Pyrimidinliganden C127 (L1) und C128 (L2). Die Metall zu Ligand Verhältnisse (M:L1:L2) wurden zu 1:2:2 gewählt, da die Bruttostabilitätskonstanten ebenfalls aus diesem Verhältnis bestimmt wurden. Die Auftragung zeigt, dass trotz der höheren Bruttostabilitätskonstanten des C128 (L2) mit Kupfer; mit Differenzen zwischen 1 und 1.4 log  $\beta$ -Einheiten, über den gesamten pH-Bereich die Kupferkomplexe des C127 (L1) die Teilchenverteilung dominieren. Bei hohen pH-Werten erreicht der  $[ML_2H_{-2}]$  Komplex fast 80% Anteil (pH=10) und stellt somit die vorherrschende Spezies der Teilchenverteilung.



**Abb. 28** Teilchenverteilung  $Cu^{2+}:C127:C128$  M:L1:L2=1:2:2, pH=2-10,  $c_L=1.0$  mmol/l,  $c_M=0.5$  mmol/l,  $I_{KCl}=0.1$  mol/l, T=298 K.

Eine Betrachtung der Ergebnisse bei verschiedenen Metall zu Ligand Verhältnissen zeigt Abb. 29. Bei Überschuss an Ligand (links) bildet C127 durchweg stabilere Komplexe aus. Im äquimolaren Metall zu Ligand Verhältnis, werden C127 und C128 praktisch vollständig komplexiert. Ist also genug freies Metall verfügbar, bildet auch C128 in Korrelation mit den Bruttostabilitätskonstanten, die dominierenden Spezies aus; bei „Metallmangel“ stellt der unquaternisierte Pyrimidinligand C127 die vorherrschenden Teilchen.

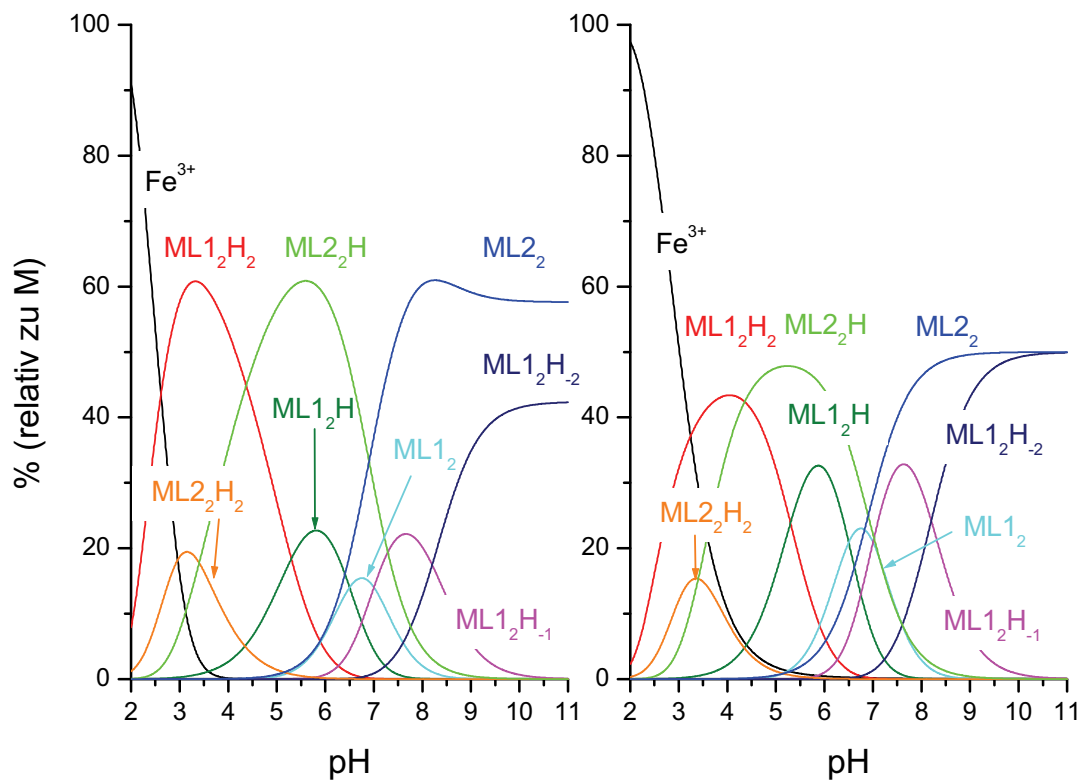


**Abb. 29** Errechnete Teilchenverteilung  $\text{Cu}^{2+}:\text{C127}(\text{L1}):\text{C128}(\text{L2})$   $\text{M}:\text{L1}:\text{L2}=1:2:2$  (links), ( $c_{\text{L}}=1.0$  mmol/l,  $c_{\text{M}}=0.5$  mmol/l) und  $\text{M}:\text{L1}:\text{L2}=1:1:1$  (rechts) ( $c_{\text{L}}=0.5$  mmol/l,  $c_{\text{M}}=0.5$  mmol/l),  $\text{pH}=2-10$ ,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l,  $T=298$  K.

In der obigen Abbildung ist die Umkehr der Stabilitätsreihenfolge vom 1:2:2 Fall (linke Bildhälfte) zum 1:1:1 Fall (rechte Bildhälfte) zu erkennen.

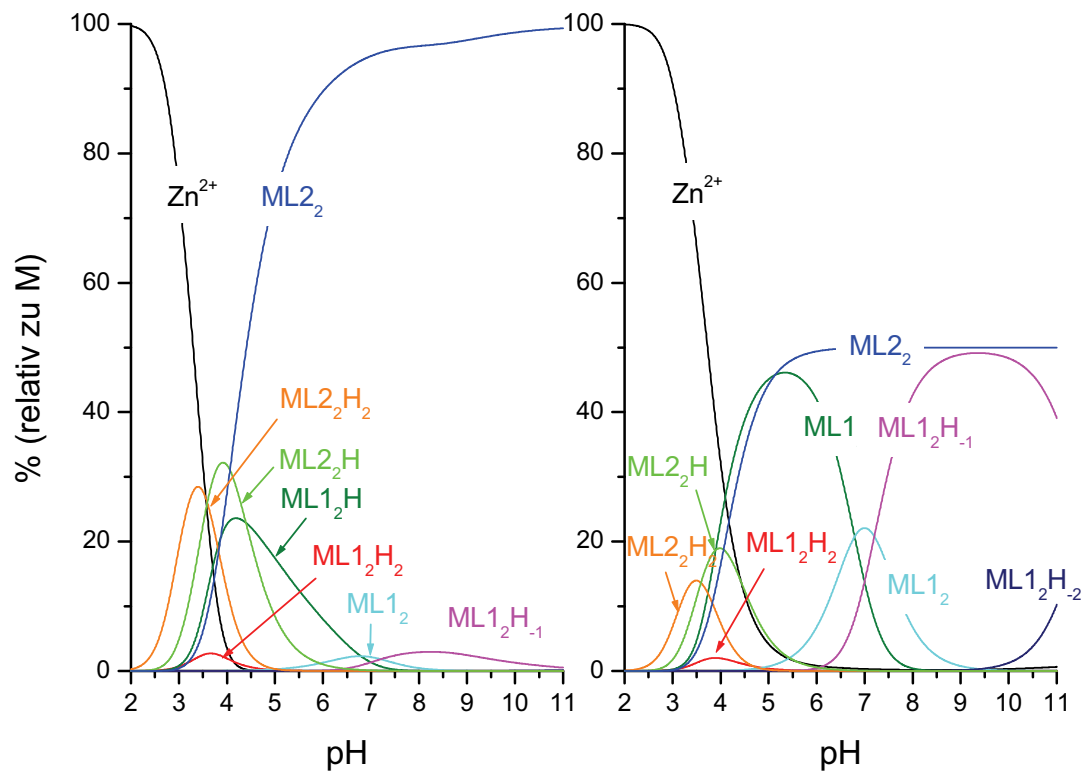
Führt man diese Konkurrenzrechnungen für alle betrachteten Metalle durch, deren Bruttobildungskonstanten zuvor bestimmt wurden, kann eine Aussage getroffen werden, welcher Ligand bei festen Bedingungen die dominierenden Spezies stellt und somit die thermodynamisch stabilsten Komplexe ausbildet.

Auf den folgenden Seiten sind in Abb. 30 die errechnete Teilchenverteilung einer Konkurrenzrechnung mit  $\text{Fe}^{3+}$  und in Abb. 31 mit  $\text{Zn}^{2+}$  dargestellt. Berechnungen mit  $\text{Fe}^{2+}$  wurde nicht durchgeführt, da Eisen(II)-Aquaionen bedingt durch ihre hohe Oxidationsempfindlichkeit in einer realen Waschflotte nicht auftreten.



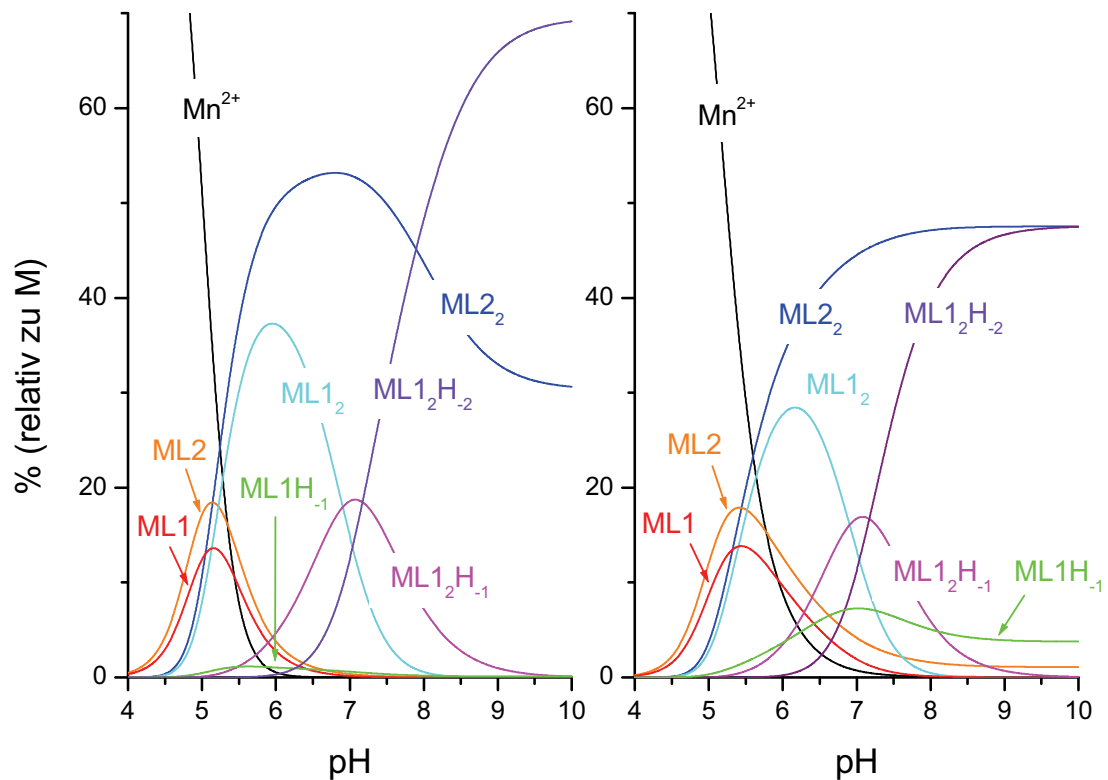
**Abb. 30** Errechnete Teilchenverteilung  $\text{Fe}^{3+}:\text{C127}(\text{L1}):\text{C128}(\text{L2})$   $\text{M}:\text{L1}:\text{L2}=1:2:2$ (links), ( $c_{\text{L}}=1.0$  mmol/l,  $c_{\text{M}}=0.5$  mmol/l) und  $\text{M}:\text{L1}:\text{L2}=1:1:1$ (rechts) ( $c_{\text{L}}=0.5$  mmol/l,  $c_{\text{M}}=0.5$  mmol/l),  $\text{pH}=2-11$ ,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l,  $T=298$  K.

Im äquimolaren Fall zeigt die Konkurrenzrechnung mit Eisen(III) folgendes Bild: Zu Beginn bildet C127 mit dem zweifach protonierten  $[\text{ML}_2\text{H}_2]^{5+}$  die dominierende Spezies im pH-Bereich von 2 bis 4.5 aus. Im neutralen pH-Bereich von 4.5 bis 7 stellt der quaternisierte C128 mit dem einfach protonierten  $[\text{ML}_2\text{H}]^{4+}$  Komplex die dominante Spezies, welche durch Deprotonierung zum  $[\text{ML}_2]^{3+}$  Bis-Komplex mit Anteilen um 60% das überwiegende Teilchen bis  $\text{pH}=11$  stellt. Bei Ligandüberschuss sind die Differenzen zwischen den beiden Liganden erwartungsgemäß weniger stark ausgeprägt, so dass bei  $\text{pH}=11$  der Bis-Komplex  $[\text{ML}_2]^{3+}$  des quaternisierten C128 und der zweifach deprotonierte  $[\text{ML}_2\text{H}_2]^+$  Komplex zu gleichen Anteilen vorliegen.



**Abb. 31** Errechnete Teilchenverteilung  $\text{Zn}^{2+}:\text{C127}(\text{L1}):\text{C128}(\text{L2})$   $\text{M}:\text{L1}:\text{L2}=1:2:2$ (links), ( $c_{\text{L}}=1.0$  mmol/l,  $c_{\text{M}}=0.5$  mmol/l) und  $\text{M}:\text{L1}:\text{L2}=1:1:1$ (rechts) ( $c_{\text{L}}=0.5$  mmol/l,  $c_{\text{M}}=0.5$  mmol/l),  $\text{pH}=2-11$ ,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l,  $T=298$  K.

Im Falle des Zink ist die besonders hohe Affinität des quaternisierten Pyrimidinliganden C128 zu erkennen, dessen äußerst stabile Bis-Komplexe die Teilchenverteilung über einen weiten pH-Bereich dominieren. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in den hohen Bruttostabilitätskonstanten wider, die im Falle der Zinkkomplexe mit Differenzen zwischen drei und fünf log  $\beta$ -Einheiten besonders herausragen. Derart stabile Zink(II)-Komplexe können die katalytische Aktivität der Mangan(II)-Komplexe empfindlich stören, da Zinksalze ubiquitär in Waschflotten vorkommen.

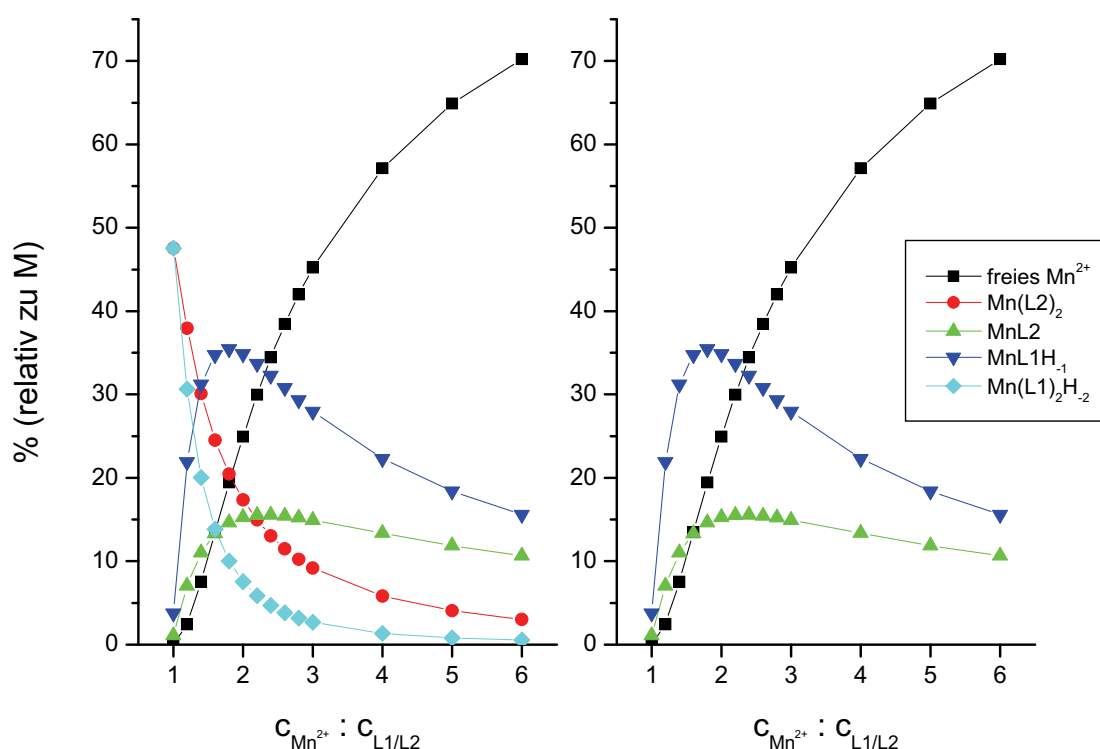


**Abb. 32** Errechnete Teilchenverteilung  $\text{Mn}^{2+}:\text{C127}(\text{L1}):\text{C128}(\text{L2})$   $\text{M}:\text{L1}:\text{L2}=1:2:2$ (links), ( $c_{\text{L}}=1.0 \text{ mmol/l}$ ,  $c_{\text{M}}=0.5 \text{ mmol/l}$ ) und  $\text{M}:\text{L1}:\text{L2}=1:1:1$ (rechts) ( $c_{\text{L}}=0.5 \text{ mmol/l}$ ,  $c_{\text{M}}=0.5 \text{ mmol/l}$ ), pH 2-10,  $I_{\text{KCl}}=0.1 \text{ mol/l}$ ,  $T=298 \text{ K}$ .

Abb. 32 zeigt die errechnete Teilchenverteilung einer Mangan(II)-Konkurrenzrechnung mit C127 und C128 bei verschiedenen Metall zu Ligand Verhältnissen. Ähnlich dem bei Kupfer(II) beobachteten Verhalten stellt C127 bei Ligandüberschuss und pH-Werten über acht die dominierenden Spezies, wogegen C128 im sauren bis neutralen pH-Bereich die Teilchenverteilung bestimmt. Im Äquimolaren Verhältnis stellt das quaternisierte C128 im sauren bis neutralen Bereich die überwiegenden Spezies. Ab pH=8 liegen beide Liganden mit ihren Bis-Komplexen  $[\text{ML}_2]^{2+}$  und  $[\text{ML}_2\text{H}_2]$  zu gleichen Anteilen vor. Die katalytisch aktiven Mono-Komplexe werden bei pH über 9 nur im äquimolaren Metall zu Ligand Verhältnis und lediglich zu geringen Anteilen ( $< 10\%$ ) gebildet.



Da sich die Teilchenverteilungen bei unterschiedlichen Metall zu Ligandverhältnissen so stark voneinander unterscheiden, wurde über Einzelpunktberechnungen bei definiertem pH und konstanten Ligandkonzentrationen die Metallkonzentration variiert. Abb. 33 zeigt die grafische Auftragung der Einzelpunktberechnungen. Die Ligandkonzentrationen von C127 (L1) und C128 (L2) wurden auf 0.5 mmol/l gesetzt, ein pH-Wert von 10.5 vorgegeben und die Metallkonzentration von 0.5 mmol/l ( $M:L1:L2 = 1:1:1$ ) bis auf 3.0 mmol/l ( $6:1:1$ ) variiert.

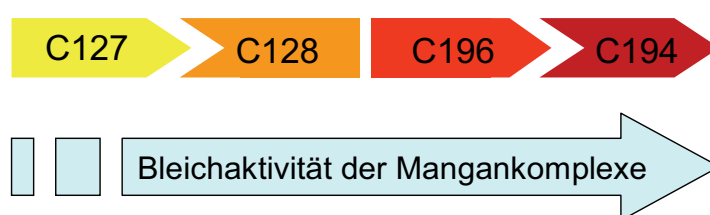


**Abb. 33** Anteil der auftretenden Spezies in Abhängigkeit des Metall zu Ligand-Verhältnisses.  $c_{L1/L2} = 0.5$  mmol/l,  $c_{Mn^{2+}} = 0.5 - 3.0$  mmol/l, pH=10.5,  $I_{KCl} = 0.1$  mol/l,  $T = 298$  K.

In der linken Bildhälfte sind alle, bei diesem pH-Wert auftretenden Spezies, in der rechten Bildhälfte lediglich die katalytisch aktiven Mangan(II)-Mono-Komplexe dargestellt. Der einfach deprotonierte Mangan(II)-Komplex des Pyrimidinliganden C127 (L1) erreicht sein Verteilungsmaximum von 35.5% Anteil bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von 1.8:1:1, die  $[MnL2]^{2+}$  Spezies des quaternisierten C128 (L2) mit 15.4% bei einem Verhältnis von 2.6:1:1. Der Anteil an Bis-Komplexen fällt erwartungsgemäß mit steigender Metallkonzentration. Somit sollte die katalytische Aktivität, vorausgesetzt, sie ist nur vom Anteil der Mono-Komplexe abhängig, bei den angegebenen Metall zu Ligandverhältnissen von 1.8:1:1 für L1 und 2.6:1:1 für L2 maximal sein.

## 2.4 Simulation einer Waschflotte

Anhand den vorliegenden Stabilitätskonstanten und den errechneten Teilchenverteilungen lässt sich eine Vorhersage machen, welche Spezies bei gegebenem pH zu welchem Anteil vorliegt, was jedoch die experimentellen Bleichergebnisse nicht vollständig erklärt (siehe Abb. 34). Aus diesem Grund wurde ein erweitertes Teilchenmodell errechnet um die Bedingungen, der einer realen Waschflotte anzunähern und die experimentellen Ergebnisse besser verstehen zu können.



**Abb. 34** Qualitativer Verlauf der experimentell bestimmten Bleichaktivitäten der Mangankomplexe. (Ergebnisse aus Screeningexperimenten).

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, ist die Zusammensetzung eines modernen Waschmittels eine umfangreiche Formulierung verschiedener waschaktiver Substanzen und einer Reihe von Hilfsstoffen. Die Simulation reduziert die Komponenten auf diejenigen welche in der Lage sind Metallkomplexe zu bilden und über die potentiometrische Daten verfügbar sind, sowie ausgewählte Metallkationen, die nachweislich Einfluss auf die Komplexgleichgewichte der aktiven Katalysator Mangan(II)-Mono-Komplexe<sup>32,33</sup> haben. Im Einzelnen wären dies:

- Liganden (C194, C196, C127, C128)
- Phosphonate (HEDP, EDTMP, DTTP, NTA<sup>[6]</sup>)
- Kalzium (repräsentativ für die Gesamtwasserhärte)
- Zink (als „Katalysatorgift“)
- pH-Wert der Lösung

Abb. 35 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Einflüsse der Einzelkomponenten auf die Konzentration an aktivem Bleichkatalysator. Die Grafik ist in drei Blöcke aufgeteilt, welche die in der Simulation berücksichtigten Hauptparameter symbolisieren, den Katalysator-, den

<sup>[6]</sup> NTA, Nitriilotriacetat, ist kein Phosphonat. Da es in einer Waschflotte jedoch als Härtebinder eingesetzt ist, wird es unter dem Überbegriff Phosphonate mitberücksichtigt.

Fremdionen- und den Wasserhärteblock. Zur Vereinfachung wurde der pH-Wert bei allen Berechnungen konstant auf 10.5 gehalten, was dem pH einer realen Waschflotte entspricht. Der Katalysatorblock bezeichnet die Anteile an freiem Mangan(II) und freiem Liganden in der Waschflotte, die durch ihre Ausgangskonzentration und ihr Verhältnis zueinander einen direkten Einfluss auf die Konzentration an aktiver Spezies ausüben. Der Fremdionen-, sowie der Wasserhärteblock zeigen die indirekten Einflüsse auf entweder die Konzentration an freiem Liganden, oder die des freien Mangans.

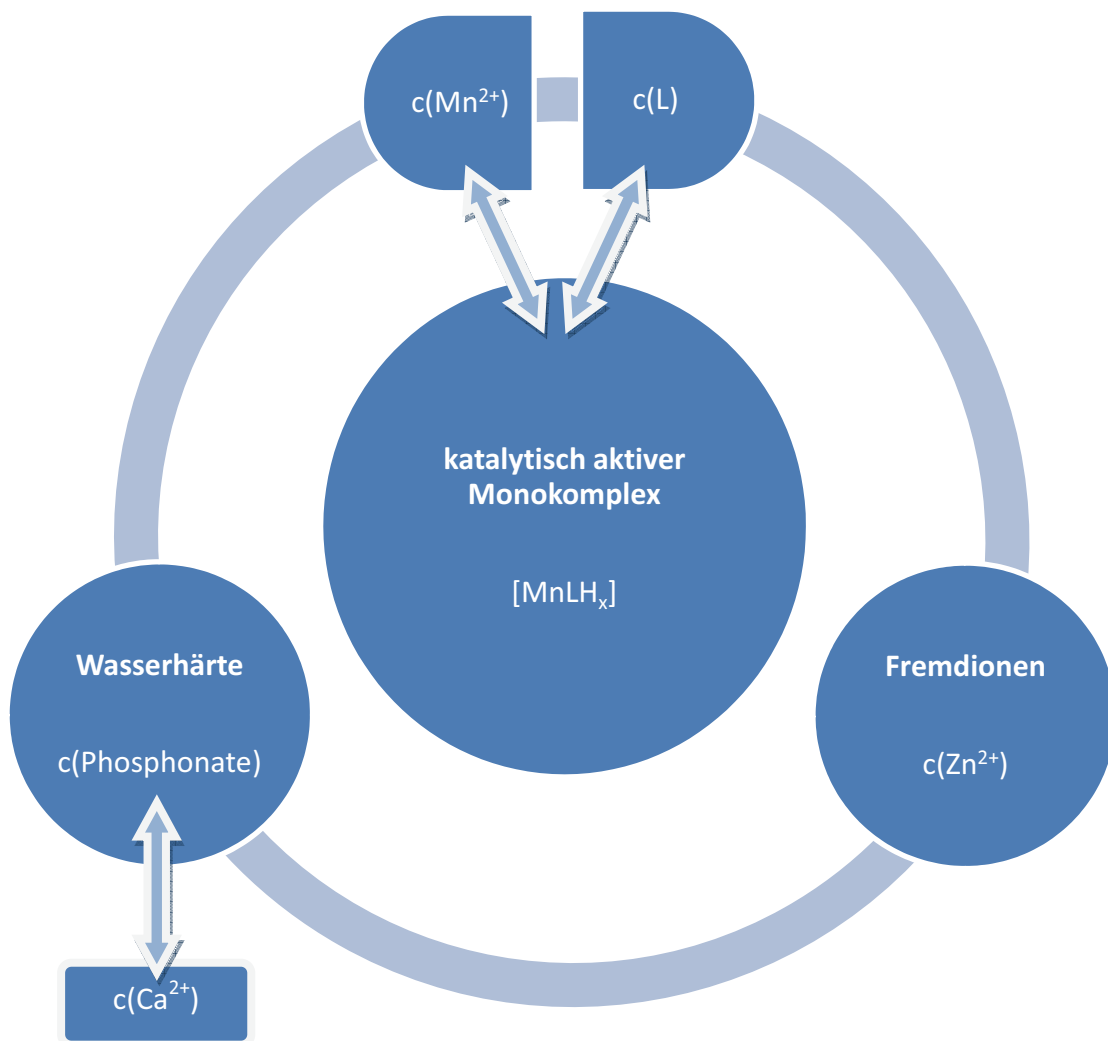
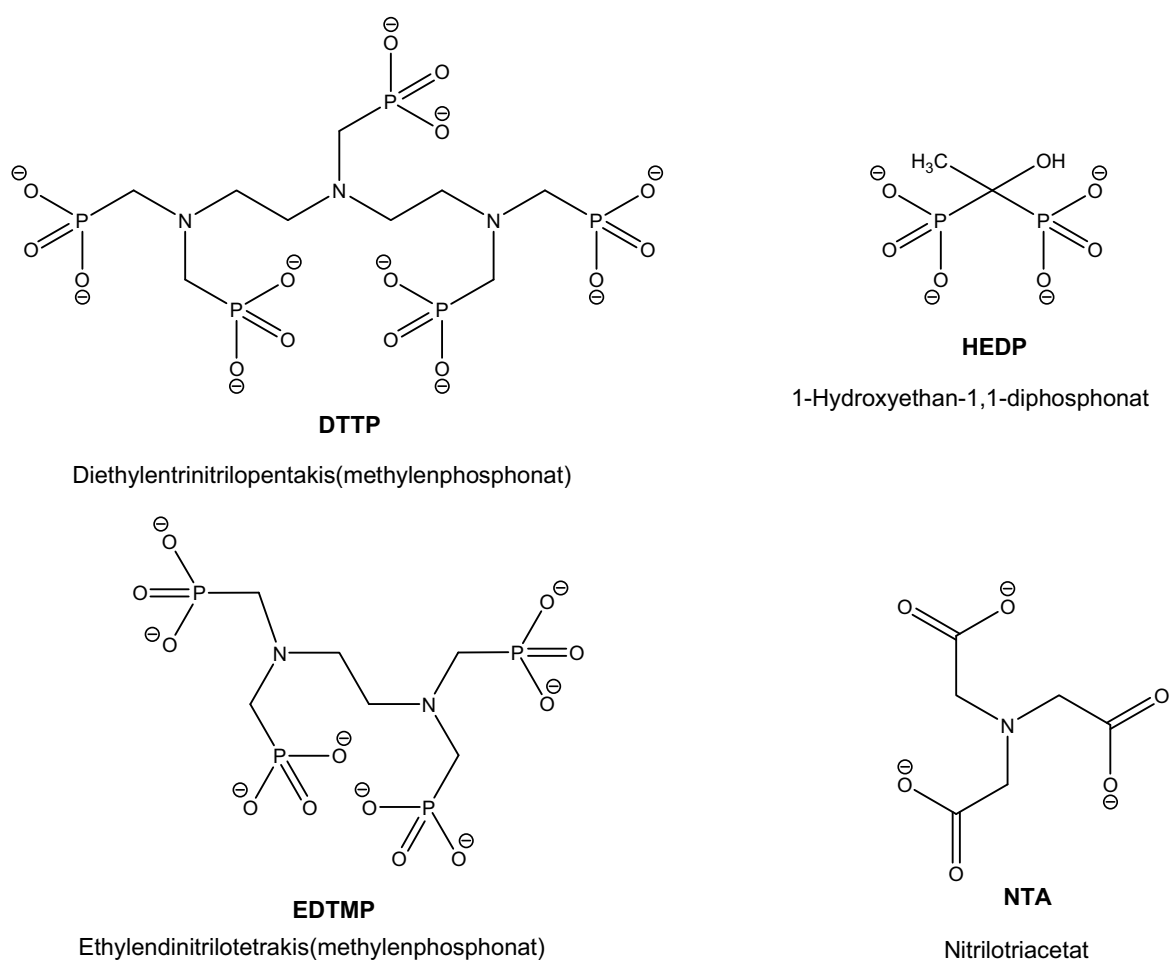


Abb. 35 Übersichtsgrafik der Einflüsse auf die Konzentration der aktiven Mangan(II)-Monospezies.

Als katalytisch aktive Teilchen wurden jeweils die Ligand Mangan(II)-Monospezies definiert, welche bei dem vorgegebenen pH von 10.5 vorliegt, hierbei handelt es sich bei C194 und C128 um die [ML], bei C196 und C127 um die [MLH<sub>-1</sub>] Spezies.

Abb. 36 zeigt eine Übersicht der berücksichtigten Phosphonate. Die verfügbaren Stabilitätskonstanten wurden der Literatur<sup>[7]</sup> entnommen und sind in Tabelle 35 zusammengestellt.



**Abb. 36** Übersicht der berücksichtigten Phosphonate<sup>[8]</sup>.

<sup>[7]</sup> Die Konstanten wurden entweder aus eigenen experimentellen Daten (C127 und C128), die Stabilitätskonstanten für C194 und C196 (Diss. T. Riebold<sup>38</sup>) oder der NIST Datenbank entnommen.

<sup>[8]</sup> NTA, Nitrilotriacetat, ist kein Phosphonat. Da es in einer Waschflotte jedoch als Härtebinder eingesetzt ist, wird es unter dem Überbegriff Phosphonate mitberücksichtigt.

**Tabelle 35** Bruttostabilitätskonstanten ( $\log \beta$ -) und  $pK_{Si}$ -Werte der Phosphonate, entnommen der NIST Datenbank<sup>37</sup>. Alle Angaben bei T=298 K und I=0.1 mol/l Inertsalzkonzentration<sup>[9]</sup>.

<b>HEDP (1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat)</b>			
pK <sub>S</sub> Werte		M = Ca <sup>2+</sup>	
pK <sub>Si</sub> <sup>[a]</sup>	Wert	log $\beta_{xyz}$ <sup>[b]</sup>	Wert
pK <sub>S1</sub>	1.8	log $\beta_{110}$	6.0
pK <sub>S2</sub>	2.53	log $\beta_{111}$	9.0
pK <sub>S3</sub>	6.88	log $\beta_{210}$	9.7
pK <sub>S4</sub>	10.8	M = Zn <sup>2+</sup>	
		log $\beta_{110}$	8.19
		log $\beta_{111}$	13.19
		log $\beta_{112}$	16.29

<b>EDTMP (Ethylendinitrilotetrakis(methylenphosphonat))</b>			
pK <sub>S</sub> / log $\beta_{xyz}$ Werte		M = Ca <sup>2+</sup>	
pK <sub>Si</sub> <sup>[a]</sup>	Wert	log $\beta_{xyz}$ <sup>[b]</sup>	Wert
pK <sub>S1</sub>	<1.3	log $\beta_{110}$	9.33
pK <sub>S2</sub>	1.3	log $\beta_{111}$	18.77
pK <sub>S3</sub>	2.95	log $\beta_{112}$	27.11
pK <sub>S4</sub>	5.15	log $\beta_{113}$	33.87
pK <sub>S5</sub>	6.4	log $\beta_{114}$	39.27
pK <sub>S6</sub>	7.89	M = Zn <sup>2+</sup>	
pK <sub>S7</sub>	9.83	log $\beta_{110}$	9.31
pK <sub>S8</sub>	13.0	log $\beta_{111}$	13.28
		M = Mn <sup>2+</sup>	
		log $\beta_{110}$	4.7 <sup>[c]</sup>

<sup>[9]</sup> Soweit diese Daten verfügbar sind.

<b>DTTP (Diethyltrinitrilopentakis(methylenphosphonat))</b>			
pK <sub>S</sub> / log β Werte		M = Ca <sup>2+</sup>	
pK <sub>Si</sub> <sup>[a]</sup>	Wert	log β <sub>xyz</sub> <sup>[b]</sup>	Wert
pK <sub>S1/2</sub>	< 2.8	log β <sub>110</sub>	7.1
pK <sub>S3</sub>	2.8	log β <sub>111</sub>	17.45
pK <sub>S4</sub>	4.5	log β <sub>112</sub>	26.62
pK <sub>S5</sub>	5.5	log β <sub>113</sub>	34.32
pK <sub>S6</sub>	6.4	log β <sub>114</sub>	40.56
pK <sub>S7</sub>	7.2	log β <sub>115</sub>	46.12
pK <sub>S8</sub>	8.2	M = Zn <sup>2+</sup>	
pK <sub>S9</sub>	10.1	log β <sub>110</sub>	16.5
M = Mn <sup>2+</sup>		log β <sub>111</sub>	25.45
log β <sub>110</sub>	11.1	log β <sub>112</sub>	32.6
log β <sub>111</sub>	20.3	log β <sub>113</sub>	38.78
log β <sub>112</sub>	28.3	log β <sub>114</sub>	44.28
log β <sub>113</sub>	35.48	log β <sub>115</sub>	49.12
log β <sub>114</sub>	41.96	log β <sub>116</sub>	53.3
log β <sub>115</sub>	47.63		
log β <sub>116</sub>	51.83		

<b>NTA (Nitrilotriacetat)</b>			
pK <sub>S</sub> / log β Werte		M = Ca <sup>2+</sup>	
pK <sub>S1/2</sub>	Wert	log β <sub>xyz</sub> <sup>[b]</sup>	Wert
pK <sub>S1/2</sub>	<1.0	log β <sub>110</sub>	6.44
pK <sub>S3</sub>	1.0	log β <sub>120</sub>	8.81
pK <sub>S4</sub>	1.81	M = Zn <sup>2+</sup>	
pK <sub>S5</sub>	2.52	log β <sub>110</sub>	10.45
pK <sub>S6</sub>	9.66	log β <sub>120</sub>	14.24
M = Mn <sup>2+</sup>		log β <sub>11-1</sub>	0.39
log β <sub>110</sub>	7.46		
log β <sub>120</sub>	10.94		

<sup>[a]</sup> für H<sub>x</sub>L gilt: pK<sub>Si</sub> = - log K<sub>Si</sub> ;  $K_{Si} = \frac{[H_{x-i}] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$

<sup>[b]</sup>  $\beta_{xyz} = \frac{[M_xL_yH_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$

<sup>[c]</sup> Konstante nur für 30°C verfügbar

Der erste Teil der Simulationsreihe umfasst den sog. Wasserhärteblock und beschreibt dessen Auswirkungen auf die Konzentrationen an katalytisch aktiven Mangan(II)-Mono-Spezies. Die Simulationen wurden folgendermaßen durchgeführt: Aus den Stabilitätskonstanten aller beteiligten Komponenten wurden mittels HYSS2006 sog. Einzelpunkt-Teilchenverteilungen für bestimmte Modellflottenzusammensetzungen bei konstantem pH von 10.5 errechnet. Die Abb. 37 und Abb. 38 zeigen einen Ausschnitt der Einzelpunkt-berechnungen. Die Darstellungen beschränken sich auf die Anteile der aktiven Mangan(II)-Monospezies bei variierenden Phosphonat- und Kalziumkonzentrationen<sup>[10]</sup> (zur Verdeutlichung des Einflusses der Phosphonate wurden ebenfalls die Mangan(II)-Phosphonat Komplexe dargestellt.)

Das Phosphonat HEDP wurde in den Berechnungen nicht mitberücksichtigt, da für HEDP keine Daten über die Bildung von Mangan(II)-Komplexen verfügbar waren. Ebenfalls unberücksichtigt blieb EDTMP, da hier lediglich die Stabilitätskonstante des Mangan(II)-EDTMP-Mono-Komplexes mit einem  $\log \beta_{110}$  von 4.7 literaturbekannt ist und bei den Berechnungen kein signifikanter Einfluss auf die Verteilungsgleichgewichte in der Modellflotte festgestellt wurde.

Alle Berechnungen wurden unter folgenden Randbedingungen durchgeführt:

- pH = 10.5
- $c_{L,Mn} = 7.0 \text{ mmol/l}$
- $c_{Ca} = 28.53 \text{ } \mu\text{mol/l}, 285.3 \text{ } \mu\text{mol/l}, 2853 \text{ } \mu\text{mol/l}$  ( $2853 \text{ } \mu\text{mol/l} = 16^\circ\text{dH}$ )
- $c_{\text{Phosphat}} = 0\text{-}20 \text{ } \mu\text{mol/l}$
- $pK_{Si^-}$  und  $\log \beta$ -Werte wurden experimentell bestimmt, oder der NIST Datenbank entnommen (und gelten unter den dort angegebenen Bedingungen für Temperatur und Inertsalzkonzentration).
- Alle Berechnungen berücksichtigen nur reine Metall-Ligand-Komplexe, keine gemischten Spezies (da über diese keine Daten verfügbar sind).

---

<sup>[10]</sup> Die Konzentrationen wurden von der CIBA AG vorgegeben

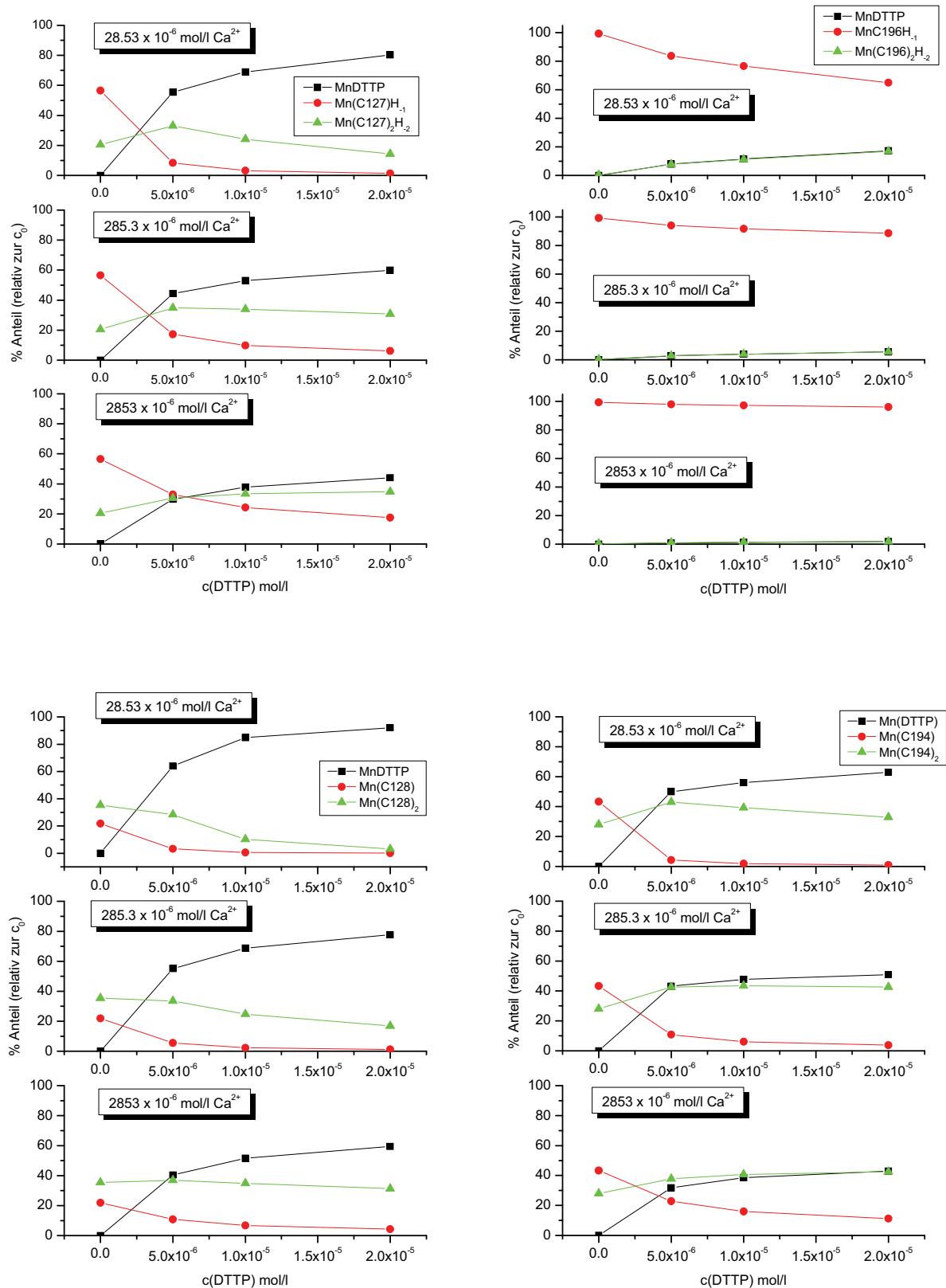


Abb. 37

Bleichaktive Spezies (●) der Liganden C127 (links oben) C128 (links unten), C196 (rechts oben) und C194 (rechts unten) in Abhängigkeit der Konzentration von DTTT bei verschiedenen Kalziumkonzentrationen (c<sub>0</sub> entspricht der Ausgangskonzentration an Mn<sup>2+</sup>).



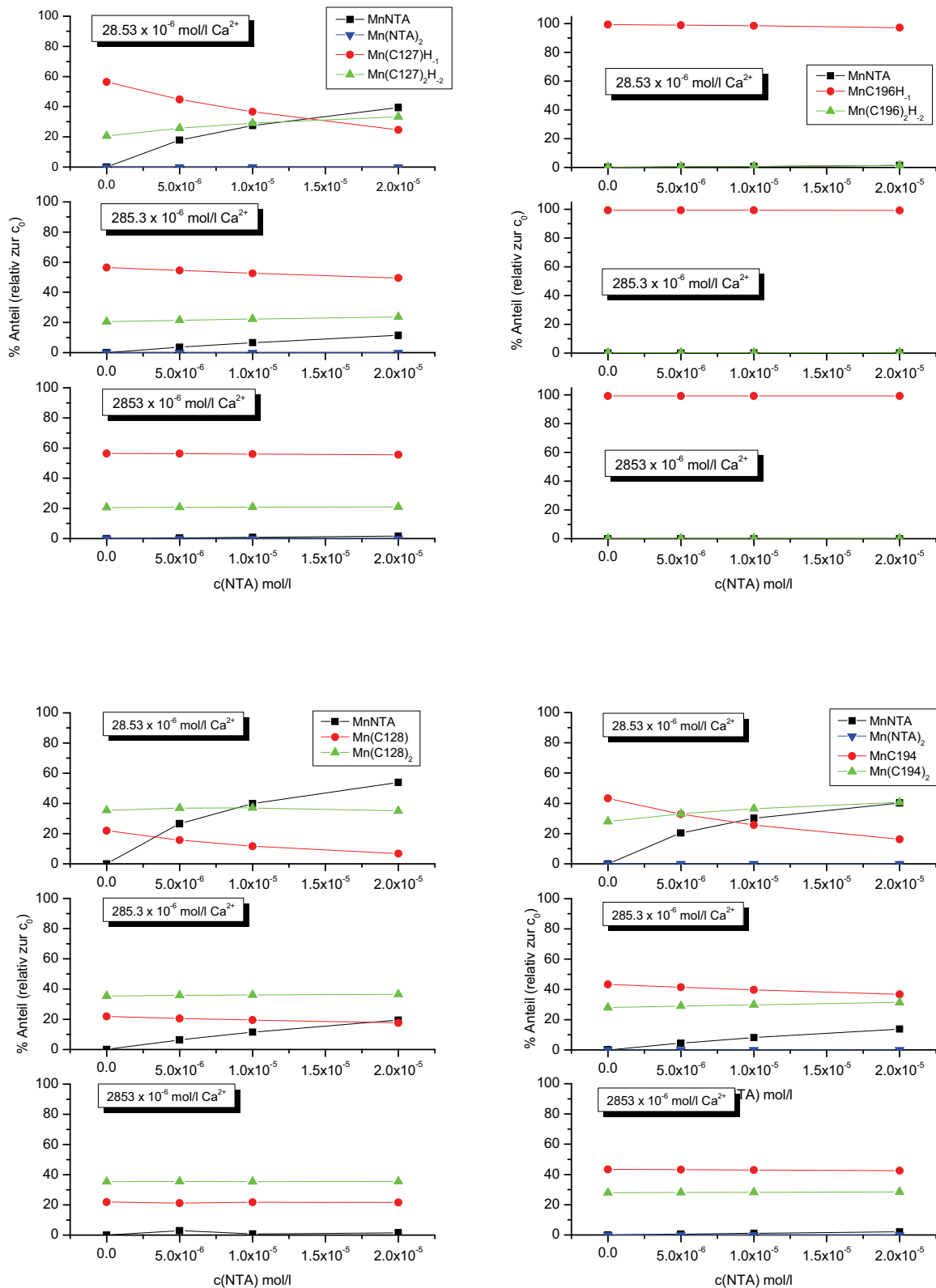


Abb. 38

Bleichaktive Spezies (●) der Liganden C127 (links oben) C128 (links unten), C196 (rechts oben) und C194 (rechts unten) in Abhängigkeit der Konzentration von NTA bei verschiedenen Kalziumkonzentrationen ( $c_0$  entspricht der Ausgangskonzentration an  $Mn^{2+}$ ).

Die beiden Darstellungen zeigen, dass ein Einfluss der Phosphonate auf die Anteile an katalytisch aktiver Spezies nur bei geringen Kalziumkonzentrationen gegeben ist, was unter den gegebenen Rahmenbedingungen nicht anders zu erwarten war. Je weniger freies Kalzium durch die Phosphonate gebunden wird, umso größer sind die Anteile an freiem Phosphonat, welches wiederum selbst mit dem eingesetzten Katalysator-Liganden um das freie Mangan konkurriert und entsprechend den Anteil an katalytisch aktiver Spezies absenkt. Diese Konkurrenzreaktion ist besonders deutlich im Falle des C127/DTTP Systems bei einer Kalziumkonzentration von 28.53  $\mu\text{mol/l}$  mit einem Abfall von 60% (ohne DTTP) auf unter 10% (20  $\mu\text{mol/l}$  DTTP) und bei C194/DTTP von 43% (ohne DTTP) auf unter 1% (20  $\mu\text{mol/l}$  DTTP) aktiver Monospezies. Selbst bei der 100-fachen Kalziumkonzentration (2853  $\mu\text{mol/l}$ ) umfasst der Niedergang, von 56% auf 17% der C127–Mangan(II)-Monospezies, noch fast 40 Prozentpunkte. Der  $[\text{Mn}(\text{C196})\text{H}_{-1}]$  Mono-Komplex zeigt die geringste Empfindlichkeit gegenüber DTTP, trotzdem beobachtet man bei 28.53  $\mu\text{mol/l}$   $\text{Ca}^{2+}$  einen deutlichen Abfall von 99% auf 65% aktiver Spezies. Bei höheren Kalziumkonzentrationen ist nur ein minimaler Rückgang zu beobachten.

Im Falle des NTA ist die Beeinträchtigung der aktiven Mangan(II)-Mono-Komplexe bedingt durch um fast vier log  $\beta$ -Einheiten ( $\log \beta_{110}$ ) kleineren Stabilitätskonstanten erheblich geringer (siehe Abb. 38), wobei auch hier die Mangan(II)-Mono-Komplexe von C127 und C194 am stärksten betroffen sind.

Der Zusatz von Phosphonaten hat gerade bei weichem Wasser einen negativen Einfluss auf die Konzentrationen der bleichaktiven Monospezies, wobei der besonders bleichaktive Ligand C194 am stärksten betroffen ist. Vergleicht man die verschiedenen untersuchten Phosphonate untereinander so ergibt sich folgendes Ergebnis:

EDTMP zeigt die geringsten Wechselwirkungen und ist somit das geeignetste Phosphonat um den Anteil an bleichaktiver Spezies möglichst hoch zu halten. NTA zeigt mittelstarke Wechselwirkungen und verringert die Aktivkonzentrationen deutlich um bis zu 30 Prozent. DTTP zeigt die deutlichste Konkurrenz um das freie Mangan(II) und reduziert die Anteile an aktiver Spezies um bis zu 50%, was besonders im Falle des  $[\text{MnC194}]^{2+}$  Mono-Komplexes bei 28.53  $\mu\text{mol/l}$   $\text{Ca}^{2+}$  deutlich wird. DTTP ist somit das am wenigsten geeignete Phosphonat um eine möglichst hohe Aktivkonzentration an Katalysator zu erhalten.

Der zweite Teil der Simulationsreihe befasst sich mit dem Einfluss von Fremdionen auf die Konzentrationen von bleichaktiver Spezies. Besonderes Augenmerk liegt hier auf dem Übergangsmetall Zink, welches durchweg sehr stabile Mono- und Bis-Komplexe mit den verwendeten Liganden bildet und darüber hinaus ubiquitär in einer realen Waschflotte vorliegt.

**Tabelle 36** Bruttostabilitätskonstanten ( $\log \beta$ ) der Komplexe mit Zink(II). Alle Angaben bei  $T=298\text{ K}$  und  $I=0.1\text{ mol/l}$  Inertsalzkonzentration.

<b>Stabilitätskonstanten der Komplexe mit Zink(II)<sup>[a]</sup></b>			
<b>C127</b>		<b>C196<sup>[a]</sup></b>	
$\log \beta_{xyz}$ <sup>[b]</sup>	Wert	$\log \beta_{xyz}$	Wert
$\log \beta_{120}$	13.46	$\log \beta_{110}$	12.68
$\log \beta_{121}$	20.25	$\log \beta_{111}$	16.5
$\log \beta_{122}$	23.13	$\log \beta_{112}$	21.25
$\log \beta_{12-1}$	6.26	$\log \beta_{11-1}$	6.83
$\log \beta_{12-2}$	-5.32	$\log \beta_{12-2}$	4.3
<b>C128</b>		<b>C194<sup>[a]</sup></b>	
$\log \beta_{120}$	18.77	$\log \beta_{110}$	11.3
$\log \beta_{121}$	22.83	$\log \beta_{111}$	16.2
$\log \beta_{122}$	26.42	$\log \beta_{121}$	20.64
		$\log \beta_{122}$	31.43

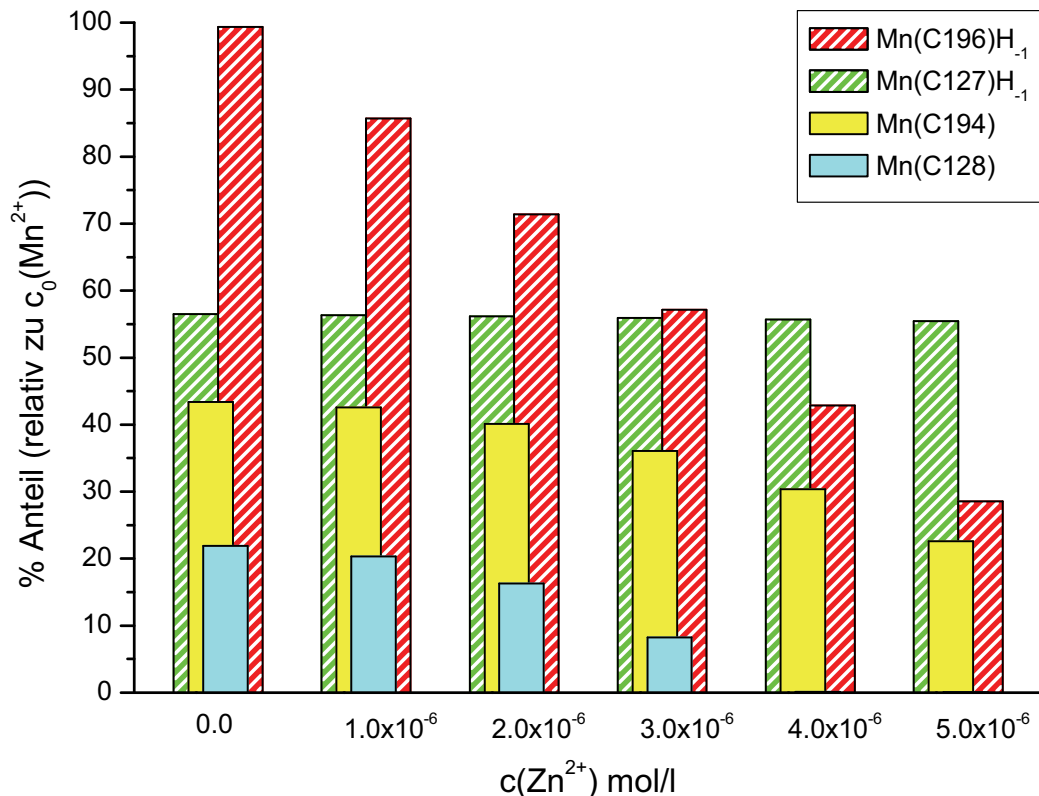
<sup>[a]</sup> Die Daten wurden im Falle des C194 und C196 von *T. Riebold*<sup>38</sup> experimentell ermittelt. Um die Daten miteinander zu vergleichen wurden die Teilchenmodelle an das hier verwendete Modell angepasst, die Bruttokonstanten entsprechend umgerechnet.

$$\beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

Die Teilchenberechnungen erfolgten unter leicht modifizierten Bedingungen. Da hier der Fokus auf der Untersuchung der Zusammenhänge zwischen der Konzentration von bleichaktivem Katalysatorkomplex in Anwesenheit von Zinkionen lag, wurde die Modelflotte vereinfacht. Die Berechnungen wurden ohne Zusatz von Phosphonaten und Kalzium durchgeführt. Nachfolgende Experimente unter Berücksichtigung der Phosphonate und Kalzium zeigten lediglich im sauren pH-Bereich eine Änderung in den Teilchenverteilungen durch Bildung von Phosphonat-Zink(II)-Komplexen. Unter den hier allgemein geltenden Bedingungen (pH=10.5) wurden nur minimale Konzentrationsveränderungen (unter 1%) der

bleichaktiven Spezies festgestellt, so dass die reduzierte Modellflotte ausreichende Informationen liefert.

In Abb. 39 sind die Ergebnisse als Balkendiagramm zusammengestellt. Die Balken stellen jeweils den prozentualen Anteil der bleichaktiven Spezies eines Liganden relativ zur Ausgangskonzentration an freiem Mangan(II) dar.



**Abb. 39** Bleichaktive Mangan(II)-Ligand-Monospezies bei variierenden  $\text{Zn}^{2+}$  Konzentrationen von 0 bis 5  $\mu\text{mol/l}$  Zugabe. Für alle Berechnungen gilt  $\text{pH}=10.5$ ,  $c_{\text{L,M}}=7.0$  mmol/l, kein Zusatz von Phosphonaten oder Kalzium.

Die grafische Auftragung der Anteile an bleichaktiver Spezies gegen die Zinkkonzentration zeigt deutlich die Wirkung des Fremdions als Katalysatorgift. Der Ligand C196 zeigt die stärksten Wechselwirkungen mit einem annähernd linearen Aktivkonzentrationsverlust auf lediglich 30% der Ausgangskonzentration. Das unquaternisierte Pyrimidinpendant C127 ist Zink(II) gegenüber unempfindlich, die Aktivkonzentrationen bleiben über die gesamte Zugabe konstant. C194 toleriert geringe Zinkkonzentrationen, zeigt jedoch ab 2.0  $\mu\text{mol}$  Zugabe ebenfalls einen linearen Abfall auf ca. 50% der Ausgangskonzentration. Das

quaternisierte Pyrimidinderivat C128 toleriert sehr kleine Mengen an Zink, fällt jedoch rapide ab 2.0  $\mu\text{mol/l}$  Zugabe auf unter 1% Aktivkonzentration.

Vergleicht man die Ergebnisse mit den zuvor gewonnenen Erkenntnissen bezüglich der Wechselwirkung der Aktivkonzentration mit den verschiedenen Phosphonaten, zeigt sich der Fremdionenbeitrag als schwerwiegender Störfaktor der Bleiche. Dieser wird noch deutlicher, wenn man die WHO Richtwerte<sup>39</sup> (Stand 2003) für Zink(II)-Konzentrationen im Trinkwasser von 3 mg/l, was etwa 46  $\mu\text{mol/l}$   $\text{Zn}^{2+}$  (dem 9-fachen der hier berechneten Menge) entspricht. Dieser Richtwert kann leicht durch Zinkeintrag aus alten Rohrleitungen um ein vielfaches überschritten werden.

## 2.5 Schlussfolgerung

Die Simulationsergebnisse zeigen die verschieden starken Auswirkungen der Waschflottenzusammensetzung auf die Anteile an bleichaktiver Mangan-Spezies. Sie liefern Ansatzpunkte um eine optimierte Waschflotte mit minimalen Wechselwirkungen zwischen Katalysatorspezies, Härtebildnern und Fremdionen zu erstellen und somit das Bleichergebnis zu verbessern. Unerfreulicher Weise genügen die Resultate nicht um die experimentelle Reihenfolge der unterschiedlichen Mangan-Ligandsysteme vollständig zu klären, so dass die Bleichaktivität der Mangan(II)-Ligand-Mono-Spezies nicht allein von ihren Stabilitätskonstanten, respektive ihren Verteilungsgleichgewichten abhängig ist. Es konnte kein direkter Zusammenhang zwischen dem Anteil an bleichaktiver Spezies und der experimentell ermittelten Bleichleistung gefunden werden. Alle diskutierten Katalysatormechanismen der Zersetzung von Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Übergangsmetallkationen und deren Komplexe berücksichtigen das Redoxpotenzial des Zentralkations, welches im Zuge der Reaktion oxidiert, Wasserstoffperoxid reduziert wird (siehe Kapitel 2.1). Bei dieser Reaktion entsteht ein Hydroxylradikal  $\text{HO}^\bullet$  als bleichaktive reaktive Sauerstoffspezies (ROS). Das Redoxpotenzial ist stark abhängig von der Gesamtladung des Katalysatorkomplexes welche somit einerseits eine Rolle bei der Spaltung des Wasserstoffperoxids spielt, andererseits auch bei der Anlagerung des Komplexes an das Textil, respektive der Anlagerung des Peroxoanions (aus den zugesetzten Salzen der Peroxosäuren) an den Mangankomplex entscheidend mitwirkt. Auch die Bildung von gemischten Komplexen aus Ligand-, Härtebildnern und Metall, welche katalytisch Einfluss nehmen sind denkbar. Diese Belange konnten nicht in der Simulation berücksichtigt werden, da keine Daten diesbezüglich verfügbar sind.

Aus den Simulationen lässt sich die Komplexität des Systems Waschflotte erahnen. Selbst unter Berücksichtigung der vorhandenen Daten und Parameter ist das experimentelle Ergebnis nicht mit ausreichender Genauigkeit zu erklären. Trotzdem stellt sie ein kostengünstiges Werkzeug dar um den Einfluss bestimmter Störfaktoren in einer Bleiche zu minimieren und durch geeignete Auswahl der Konzentration und Art der Einzelkomponenten eventuell zu optimieren.

Die sehr große Empfindlichkeit des Pyrimidinkatalysatorsystems auf Zink(II)-Ionen limitiert das Einsatzspektrum als Bleichkatalysator enorm. Die beobachtete Favorisierung, könnte jedoch auch positiv genutzt werden, in dem einem hochaktiven Katalysatorsystem, wie zum Beispiel dem C194-Mangan-System, eine geringe Menge an Pyrimidinkatalysator beigemischt wird. Der Pyrimidinligand bindet freies Zink(II) und erhöht damit die Aktivkonzentration an Bleichkatalysator. Gleichzeitig zur Wirkung als Sequestrant für Zink(II) Ionen, stört die Zugabe von C128 in Waschflotten mit geringen Zinkkonzentrationen nicht, sie trägt eventuell noch durch eigene bleichaktive Mangan(II)-Monospezies zum Gesamtbleichergebnis bei.

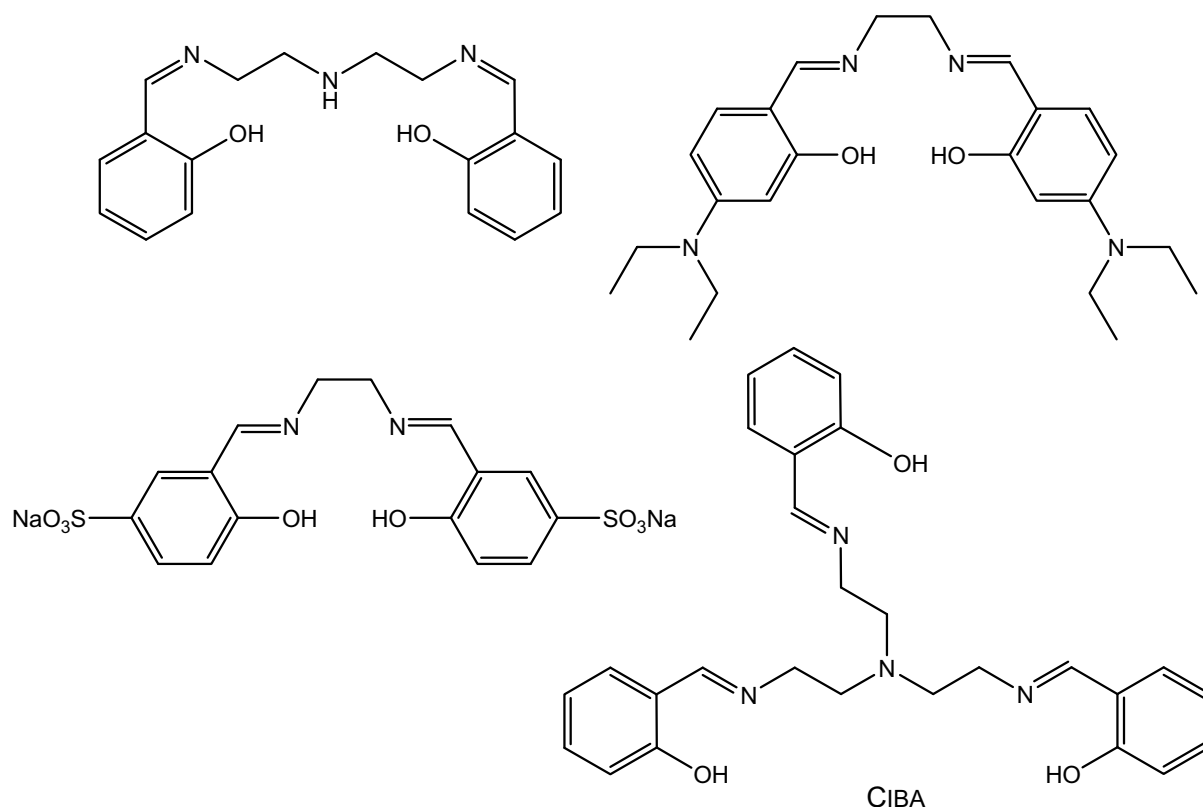
Ein vollständiges Bild kann jedoch nur unter Kenntnis der genauen Mechanismen, wie die Bleiche tatsächlich abläuft und unter Berücksichtigung aller Gleichgewichtsreaktionen gezeichnet werden. Mit den vorhandenen Daten war es möglich die Vielzahl der Gleichgewichtsreaktionen in einer Waschflotte besser zu verstehen und durch stetige Erweiterung kann die Simulation mit Sicherheit dem realen System weiter angenähert werden.

## Kapitel 3: Derivate linearer, primärer Polyamine

Die linearen, primären Polyamine 1,2,3-Triaminopropan, 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan (*etab*) und 1,2*S*,3*S*,4-Tetraaminobutan (*ftab*) wurden bereits von A. Zimmer<sup>40</sup> eingehend untersucht. Durch ihre Konstitution sind diese Liganden, mit Ausnahme des *trap*, nicht in der Lage mit allen Stickstoffdonoren an ein und das selbe Metallzentrum zu binden und somit prädestiniert mehrkernige Metallkomplexe oder sogar Koordinationspolymere auszubilden<sup>41</sup>. Mehrkernige Komplexe, bei denen die gebundenen Metallzentren über noch freie Koordinationsstellen verfügen zeigen oft hohe katalytische Aktivitäten bezüglich z.B. der Peroxidaktivierung in Bleichprozessen. Durch geeignete Derivatisierung mit Salicyl- und Pyridylresten wurde versucht die Zähigkeit der Liganden zu erhöhen und den Einfluss der Substituenten auf das komplexchemische Verhalten zu untersuchen. Die Tendenz mehrkernige Komplexe auszubilden, ist im Hinblick auf katalytische Eigenschaften von besonderem Reiz, da beim Einbau mehrerer *Lewis*-saurer Zentren in eine molekulare Struktur synergistische Effekte möglich werden.

### 3.1 Salicylderivate von *trap*, *etab* und *ftab*

Die Metallkomplexe von Schiff'schen Basen im Allgemeinen und Salicyliminen im Besonderen sind als Katalysatoren für die Peroxidaktivierung bekannt und zum Teil patentiert<sup>42,43,44</sup>. Einige Beispiele sind in Abb. 40 dargestellt. Die Mangankomplexe dieser Liganden wurden von CIBA, CLAIRANT und HENKEL bis Ende der 90er Jahre als Bleichkatalysatoren patentiert. Sie aktivieren Wasserstoffperoxid und übertreffen in manchen Fällen das konventionelle TAED/Percarbonat - System<sup>43,44</sup>.



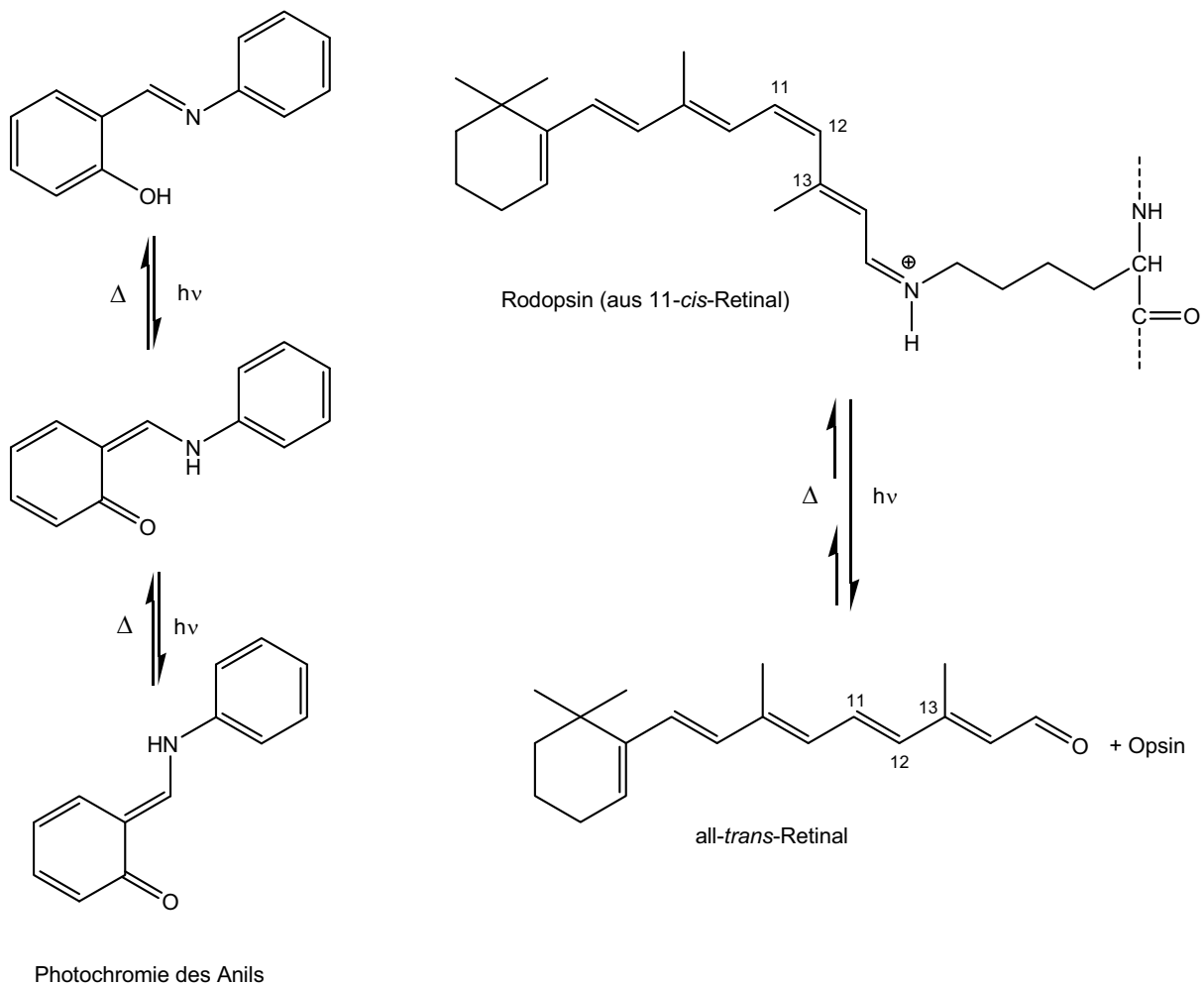
**Abb. 40** Beispiele einiger Schiff'schen Basen, deren Metallkomplexe als Katalysatoren für die Peroxidaktivierung patentiert sind.

Im Zuge dieser Arbeit wurden verschiedene substituierte Derivate von 1,2,3-Triaminopropan (trap), 1,2*R*,3*S*,4-Tetraminobutan (etab) und 1,2*S*,3*S*,4-Tetraminobutan (ftab) synthetisiert. Die Syntheseroute ist für alle Derivate identisch und verläuft über die Iminzwischenstufe, welche mittels eines geeigneten Reduktionsmittel zum entsprechenden Amin reduziert wird. Da die Iminkondensationsreaktion in wässriger Lösung in allen Schritten reversibel ist, wurde die Reaktion in absoluten Methanol durchgeführt. Die Aminolzwischenstufen konnten nicht isoliert werden.

Die Iminkondensation erfolgte, sofern die Imine isoliert werden konnten, immer vollständig unter Bildung des höchstsubstituierten Derivates. Variation in der Stöchiometrie der Edukte führte nie zur Ausbildung von ein-, zwei-, drei- oder vierfachen Iminen der entsprechenden Vorstufen. Dieser Sachverhalt kann auf die starke Stabilisierung der Imine durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxygruppen der Salicylringe und den Iminstickstoffen zurückgeführt werden, welche auch in allen Festkörperstrukturen der Iminderivate gefunden werden konnten. Diese Stabilisierung erklärt auch die, im Vergleich zu den reduzierten Aminderivaten, höhere Tendenz Kristalle auszubilden, da von den Aminderivaten keine Festkörperstrukturen erhalten wurden. Ebenfalls interessant ist die



Fähigkeit der Salicylderivate durch intramolekularen Protonentransfer tautomere Grenzstrukturen, die Phenolimin- und die chinoide Form auszubilden. Tritt diese Tautomerie auf, besteht die Möglichkeit der Ausbildung von reversiblen thermochromen oder photochromen Effekten<sup>45,46</sup>, welche einerseits von großem Interesse im Kontext der molekularen Datenspeicher<sup>47</sup>, als auch in biologischen Systemen sind. Im Sehpurpur Rhodopsin ist das an Lysin gebundene Chromophor Retinal für die Auslösung der visuellen Signaltransduktion verantwortlich (siehe Abb. 41). Hierbei ist das aktive Strukturelement eine protonierte Schiff-Base.



**Abb. 41** Photochromie von Schiff-Basen am Beispiel des Anils (links) und des Rhodopsins (rechts).

### 3.1.1 Salicylderivate des 1,2,3-Triaminopropan - Synthese und Charakterisierung

Das 1,2,3-Triaminopropan ist das kleinste der hier betrachteten primären aliphatischen Polyamine und schon seit mehr als 100 Jahren bekannt. Die Darstellung erfolgte bis in die 1950er Jahre nach einer aufwändigen sechsstufigen Synthese von *Mann* und *Pope*<sup>48</sup>. Erst 1982 wurde eine dreistufige Syntheseroute ausgehend vom Polyalkohol über eine Azidzwischenstufe zum Amin von *Henrick et al.*<sup>49</sup> beschrieben. In dieser Arbeit wurde die Synthese des 1,2,3-Triaminopropan nach einer leicht modifizierten Vorschrift von *A. Zimmer*<sup>50</sup> durchgeführt. Wie zuvor erwähnt sind die linearen, primären Polyamine in der Lage Koordinationspolymere auszubilden. Diese Eigenschaft sollte durch gezielte Derivatisierung einer, oder mehrerer Aminofunktionen beeinflusst werden. Die synthetisch leicht zugängliche Einführung von Salicylresten durch eine reduktive Aminierung verändert die koordinationschemischen Eigenschaften des trap Grundsystems gleich auf mehrere Arten:

- Einführung einer neuen Donoratomklasse durch die Salicyl-OH Gruppe, einhergehend damit die Möglichkeit einer N-O-Mischkoordination.
- Überführung der primären Amine in sekundäre Aminofunktionen und somit eine Änderung der Basizität des Liganden.
- Gezielte Erhöhung der Zähigkeit des Liganden durch Erhöhung der Donoratome um gewisse Koordinationsmodi zu forcieren.
- Unterdrückung der Ausbildung von Koordinationspolymeren hin zu definierten ein- oder mehrkernigen Komplexen.
- Veränderung der Löslichkeit des Liganden durch Erhöhung der Lipophilie.

Die Salicylderivate des 1,2,3-Triaminopropan sind bis auf das N,N,N-Tris(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>3</sub>trap], welches 1993 von *Orvig et al.*<sup>51</sup> beschrieben wurde, nicht literaturbekannt.

## Der Ligand N,N,N-Tris[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>3</sub>trap-IMIN]

Als kleinstes der verwendeten Polyamine wurde das 1,2,3-Triaminopropan (trap) mit Salicyl-2-carbaldehyd derivatisiert. Die Synthese erfolgte durch Umsetzung des deprotonierten 1,2,3-Triaminopropan mit einem Überschuss Salicyl-2-carbaldehyd in wasserfreiem Methanol. Das entstehende N,N,N-Tris[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2,3-Triaminopropan wurde isoliert und getrocknet. NMR-spektrometrische Messungen in DMSO-d<sub>6</sub> zeigten, dass es sich hierbei um das reine EEE-Isomer in Form des Phenolamins handelt. Die ausschließliche Bildung dieses Isomeren kann durch die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden, die bereits bei der Anlagerung des Aldehyds eine gewisse Vororientierung ausbilden und somit die EEE-Konfiguration begünstigen (siehe Abb. 42).

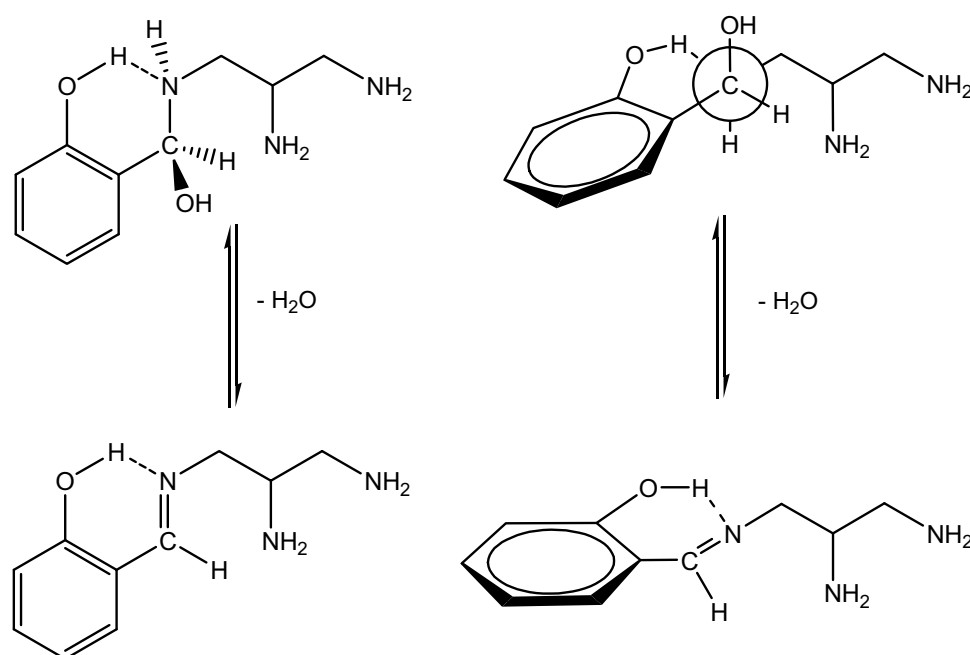
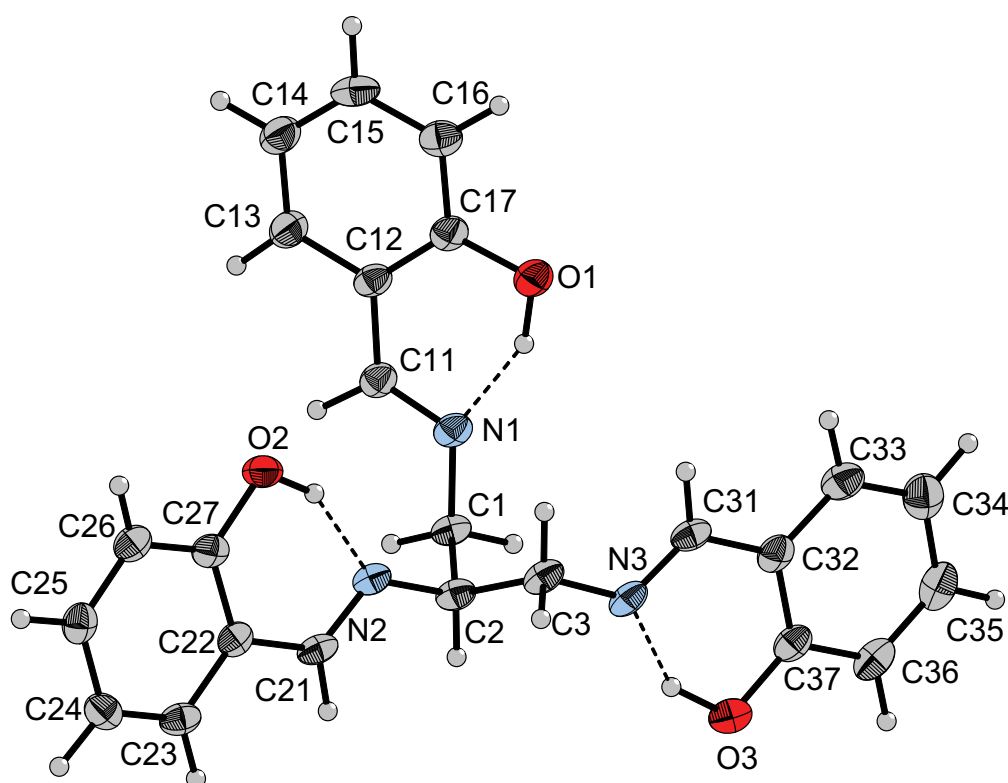


Abb. 42 Mögliche Vororientierung bei der Iminkondensationsreaktion zur Bildung des EEE-Isomers.

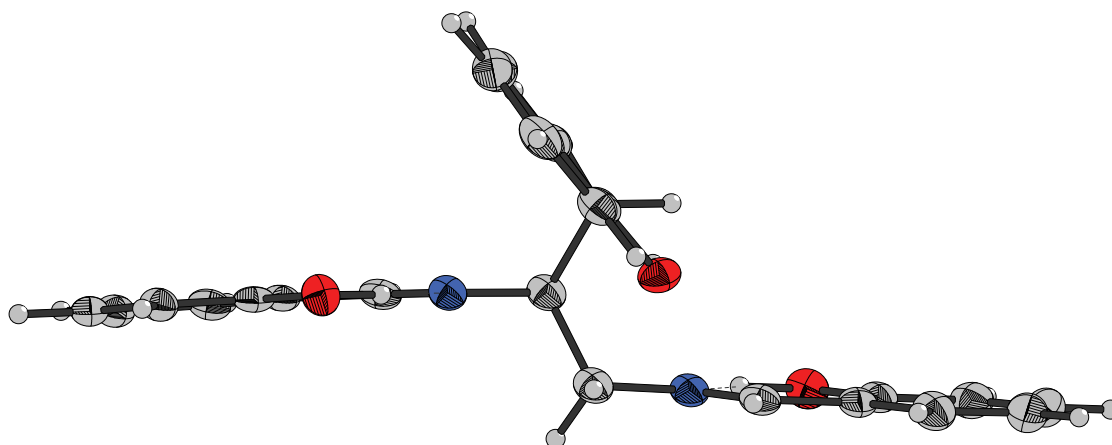
## Der Ligand N,N,N-Tris[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>3</sub>trap-IMIN] im Festkörper

Aus einer Lösung des Triamins in DMSO konnten nadelförmige, gelbe Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturbestimmung unterzogen wurden. In Abb. 43 ist die Struktur des sal<sub>3</sub>trap-IMIN im Festkörper dargestellt.



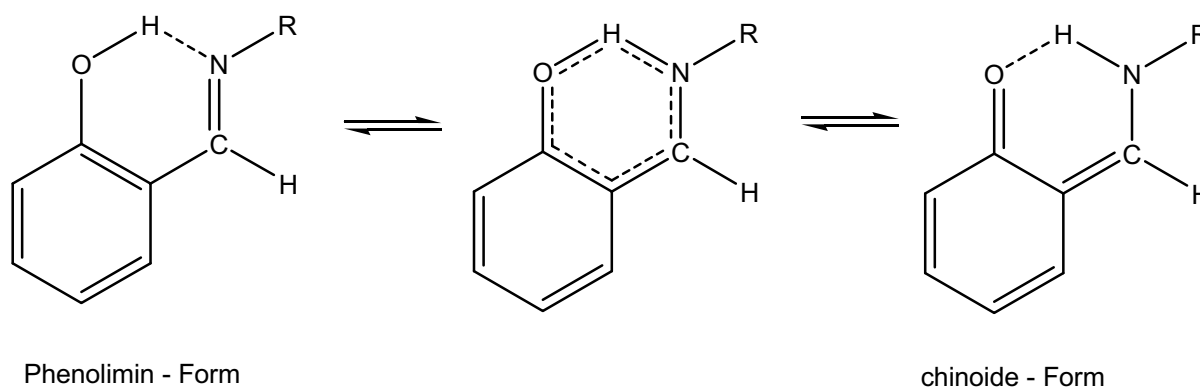
**Abb. 43** ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von sal<sub>3</sub>trap-IMIN. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die abgebildeten Wasserstoffe sind mit willkürlich festgelegtem Radius vorgegeben. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind als punktierte Linien dargestellt.

Das Imin kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe I2. Die Molekülstruktur wird durch Wasserstoffbrücken von den Iminstickstoffen zu den Salicylsauerstoffen unter Ausbildung von Sechsringen stabilisiert. Die Salicylringe an N2 und N3 nehmen mit einem Twistwinkel von 8.5° eine annähernd parallele Ausrichtung zueinander ein (siehe Abb. 44). Der periphere Salicylring an N1 steht in einem 49° Winkel zu dieser Ebene. Diese Vororientierung spricht für eine mögliche oktaedrische Koordinationsgeometrie, wie in der Struktur des [Fe(III)H<sub>3</sub>sal<sub>3</sub>trap-IMIN] (siehe Abb. 46) belegt ist. Intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall konnten nicht beobachtet werden.



**Abb. 44** ORTEP- Darstellung der „Ebenenstruktur“ des sal<sub>3</sub>trap-IMINs. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind mit festem Radius vorgegeben.

Die Salicylimine sind in der Lage durch intramolekularen Protonentransfer tautomere Grenzformen auszubilden (siehe Abb. 45). *Ligtenberg et al.*<sup>52</sup> bezeichnen diese Grenzstrukturen als Phenolimin- und chinoide Form und untersuchten die Bindungslängen an einer Vielzahl von Kristallstrukturen.



**Abb. 45** Tautomerie zwischen Phenolimin und chinoider Form der Salicylderivate.

Vergleicht man die Bindungslängen des sal<sub>3</sub>trap-IMINs mit den von *Ligtenberg et al.* postulierten Bindungslängen erkennt man deutlich, dass es sich bei dieser Festkörperstruktur um die Phenoliminform des Imins handelt. Eine Übersicht der Bindungslängen ist in Tabelle 37 dargestellt.

**Tabelle 37** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] von  $\text{sal}_3\text{trap-IMIN}$  mit durchschnittlichen Bindungslängen (bei verschiedenen Temperaturen) strukturverwandter chinoider- oder Phenoliminformen nach *Ligtenberg et al.*<sup>52</sup>.

Bindung	Bindungsabstand [Å]	Chinoide Form	Phenolimin
N1 – C11	1.289(3)	1.327	1.287
N2 – C21	1.281(3)		
N3 – C31	1.277(3)		
C11 – C12	1.454(4)	1.407	1.445
C21 – C22	1.447(4)		
C31 – C32	1.458(4)		
C17 – O1	1.364(3)	1.294	1.349
C27 – O2	1.365(3)		
C37 – O3	1.361(3)		
O1 – O1H	0.995(3)	1.644	0.970
O2 – O2H	0.969(3)		
O3 – O3H	1.105(3)		
N1 – O1H	1.700(3)	1.053	1.818
N2 – O2H	1.695(3)		
N3 – O3H	1.586(4)		

Die Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich. Ein Auswahl ist in Tabelle 38 zusammengestellt.

**Tabelle 38** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von  $\text{sal}_3\text{trap-IMIN}$

Bindung	Bindungsabstand [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
C1-C2	1.539(3)	N1-C1-C2	110.8(2)
C1-N1	1.461(4)	N2-C2-C1	109.6(2)
N1-C11	1.289(3)	C11-N1-C1	117.9(2)
C2-N2	1.459(4)	C21-N2-C2	119.4(2)
N2-C21	1.281(3)	O1-O1H-N1	150.6(2)
C3-N3	1.453(4)	O2-O2H-N2	152.0(2)
N3-C31	1.277(3)	O3-O3H-N3	147.7(2)
O1-H...N1	1.695(3)		
O2-H...N2	1.695(3)		
O3-H...N3	1.586(4)		

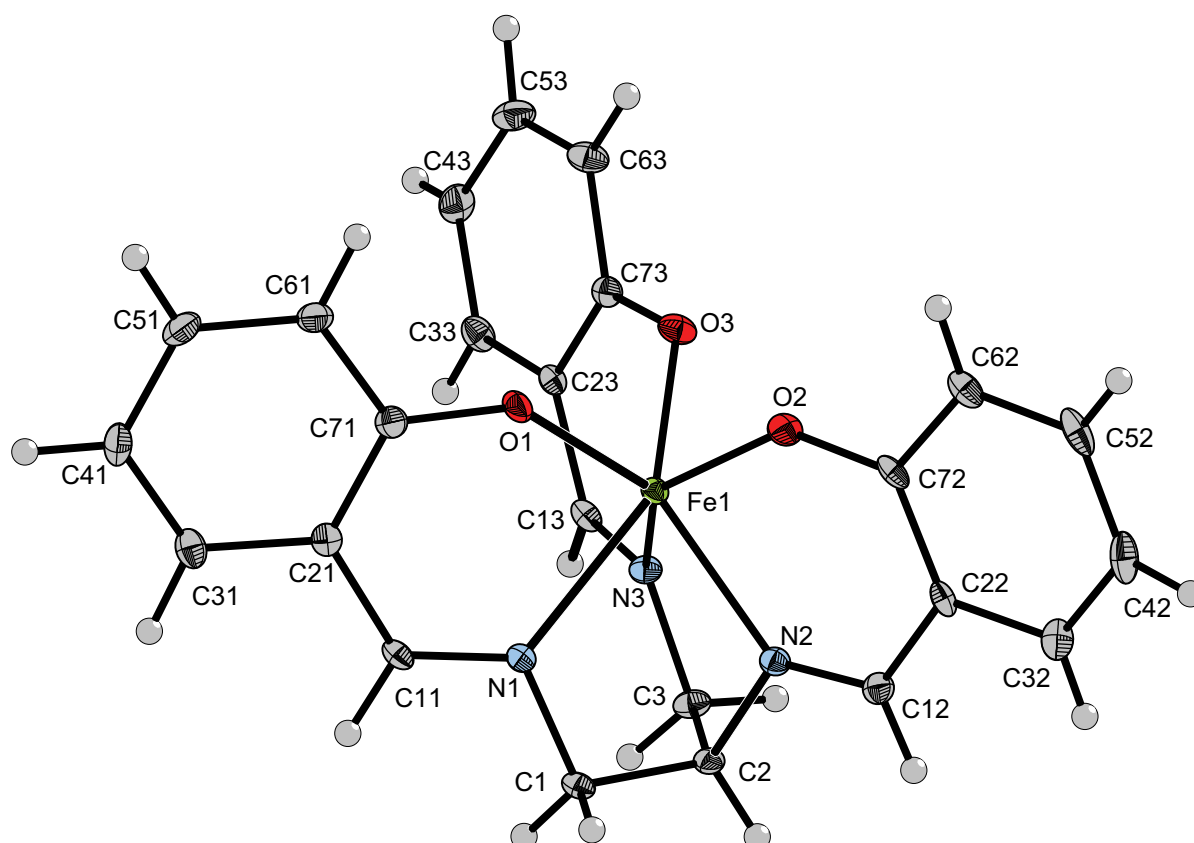
---

Durch Variation der Stöchiometrie (trap : Salicyl-2-carbaldehyd 1:1, 1:2 und 1:3) wurde versucht die Kondensationsreaktion des deprotonierten Triaminopropans mit Salicyl-2-carbaldehyd zu verschieden hoch alkylierten Iminen hin zu steuern. Die Synthesen lieferten jedoch immer das vollständig substituierte sal<sub>3</sub>trap-IMIN und nichtumgesetztes trap als Nebenprodukt. Dieser Sachverhalt spricht für die starke Stabilisierung des Phenolamins durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.

Da die Phenolimine selbst, sowie ihre Metallkomplexe von Interesse im Bezug auf katalytische Aktivität in Bleichprozessen sind, wurden verschiedene Kristallansätze mit sal<sub>3</sub>trap-IMIN durchgeführt. Bedingt durch die Hydrolyseempfindlichkeit der Iminbindung wurden die Experimente in nicht- oder partiell wässrigen Medien bei neutralem, bzw. leicht alkalischem pH-Wert durchgeführt.

## Der Komplex $[\text{Fe(III)H}_3\text{sal}_3\text{trap-IMIN}]$ im Festkörper

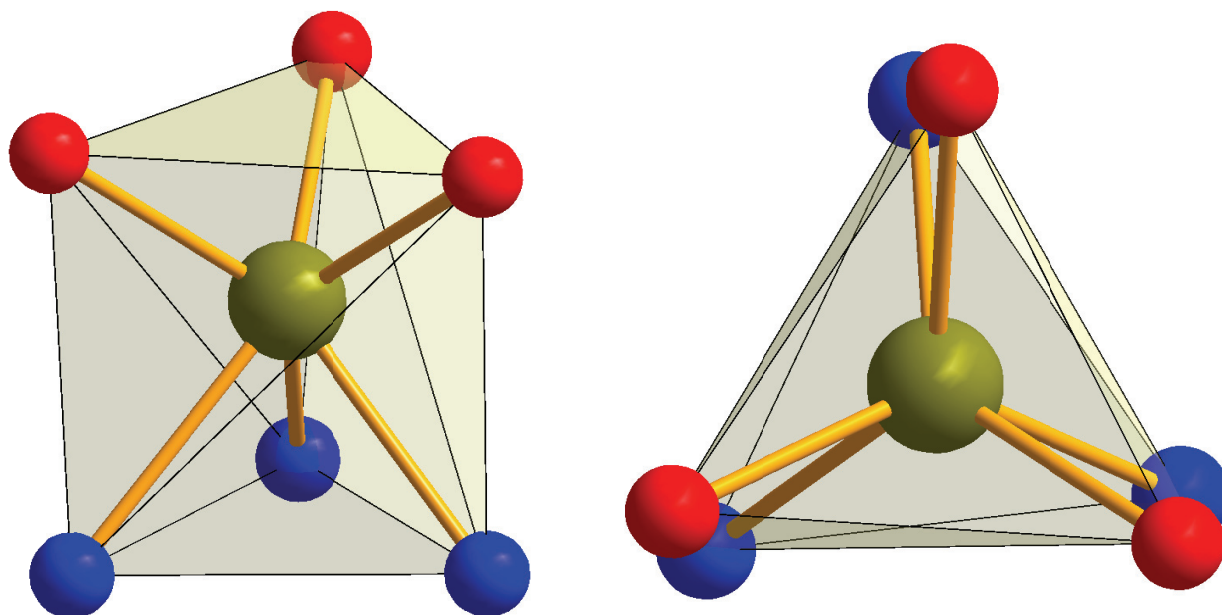
Aus einer Lösung von  $\text{sal}_3\text{trap-IMIN}$  und  $\text{Fe(III)(ClO}_4)_3$  in DMSO konnten rote Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Die Festkörperstruktur ist in (Abb. 46) dargestellt.



**Abb. 46** ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von  $[\text{Fe(III)H}_3\text{sal}_3\text{trap-IMIN}]$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die abgebildeten Wasserstoffe sind mit willkürlich festgelegtem Radius vorgegeben.

Das  $[\text{Fe(III)H}_3\text{sal}_3\text{trap-IMIN}]$  kristallisiert als rote Prismen in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$ . Das Eisen(III)-Zentralkation wird trigonal prismatisch in einer  $\text{N}_3\text{O}_3$ -Mischkoordination von den drei Iminstickstoffatomen des trap Gerüsts und den drei deprotonierten Phenolatsauerstoffatomen der Salicylreste gebunden. In Abb. 47 ist die Koordinationssphäre des Eisen(III)-Zentralkations mit den umgebenden Imin- und Phenolatdonoratomen dargestellt.





**Abb. 47** Darstellung des Koordinationsmodus des  $[\text{Fe}(\text{III})\text{H}_3\text{sal}_3\text{trap-IMIN}]$ s zur Verdeutlichung der trigonal prismatischen Koordinationsgeometrie. Die Darstellung umfasst lediglich das Zentralkation und die unmittelbar gebundenen Imin- (\*) respektive Phenolatdonoratome (•).

Die trigonal prismatische Koordinationssphäre ist ungewöhnlich für die Koordinationszahl sechs, da die weitaus größte Zahl der Komplexe dieser Koordinationszahl oktaedrische Geometrie aufweisen. *R. Eisenberg*<sup>53</sup> beschrieb 1966 mit dem Tris(*cis*-1,2-diphenylethen-1,2-dithiolato)rhenium  $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$  das erste Beispiel für eine trigonal prismatische Koordination in einem isoliertem Molekülkomplex.

Die starre Geometrie des Liganden mit seinen drei  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Iminbindungen in (*E*)-Konfiguration zwingt die Koordination in einen bis-facialen Modus, welcher ebenfalls durch den N3O3 Donorsatz begünstigt wird. Das  $\text{d}^5$ -Eisen(III)-Kation wird somit unter Ausbildung eines trigonalen Prismas statt des regulären trigonalen Antiprismas (Oktaeder) gebunden. Die Aufsichtprojektion (siehe Abb. 47 rechte Spalte) zeigt die leichte Verdrehung des Koordinationspolyeders, mit Twistwinkeln zwischen  $7.1^\circ$  und  $9.9^\circ$ . Die beiden durch die Iminstickstoffatome N1, N2 und N3, respektive durch die Phenolatsauerstoffatome O1, O2 und O3 aufgespannten Dreiecksflächen stehen mit  $89.5^\circ$  bzw.  $90.4^\circ$  annähernd parallel zueinander. Der gesamte Komplex wird durch die Ausbildung dreier Chelatsechsringe stabilisiert. Die, im Vergleich zum freien Imin, durchschnittlich um  $0.06 \text{ \AA}$  verkürzten Bindungen von den Phenylringen zu den Sauerstoffatomen, bei annähernd identischen Iminbindungslängen von ca.  $1.27 \text{ \AA}$  sprechen für das Vorliegen einer deprotonierten Phenoliminform. Dieser Sachverhalt wird ebenfalls durch die Stauchung des Innenwinkels der Phenolringe (z.B. C21–C71–C61 mit  $117.6^\circ$ ) und der Ladungsneutralität des Komplexes untermauert.

In der nachfolgenden Tabelle 39 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel zusammengestellt.

**Tabelle 39** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von [Fe(III)H<sub>3</sub>sal<sub>3</sub>trap-IMIN].

Bindung	Bindungsabstand [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Fe1–O1	1.9323(17)	N1–Fe1–O1	81.10(7)
Fe1–O2	1.9327(18)	N1–Fe1–N2	73.82(7)
Fe1–O3	1.9694(17)	O1–Fe1–O2	90.81(8)
Fe1–N1	2.196(2)	N1–Fe1–N3	76.68(7)
Fe1–N2	2.130(2)	O1–Fe1–O3	89.49(8)
Fe1–N3	2.153(2)	N1–C11–C21	124.5(2)
C71–O1	1.301(3)	C21–C71–C61	117.6(2)
C72–O2	1.296(3)		
C73–O3	1.304(3)	Bindung	Twistwinkel $\theta$ [°]
C11–N1	1.276(3)	O1–N1	9.92(4)
C12–N2	1.264(3)	O2–N2	8.85(8)
C13–N3	1.270(3)	O3–N3	7.09(4)
C1–N1	1.465(3)		
C1–C2	1.515(3)		
C2–N2	1.463(3)		

Intermolekulare Wechselwirkung im Kristall konnten nicht beobachtet werden.

## Reduktionsprodukte des sal<sub>3</sub>trap-IMINs

Die Reduktion einer oder mehrerer Iminfunktionen des N,N,N-Tris[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2,3-Triaminopropans mit anschließender Hydrolyse der nicht reduzierten Iminbindungen führt zu den in Abb. 48 dargestellten Salicylderivaten des 1,2,3-Triaminopropans. Die Reduktion des vollständig alkylierten sal<sub>3</sub>trap erfolgte in Anlehnung an die Synthese nach *Orvig et al.*<sup>51</sup> in absolutem Methanol mit Natriumborhydrid als Hydrierungsreagenz. Die Reaktionslösung wurde sauer aufgearbeitet, das entstandene Hydrochlorid durch Fällung gewonnen. Die selektive Reduktion des Triamins zu den einfach und zweifach alkylierten Derivaten stellte sich als komplexes Problem heraus.

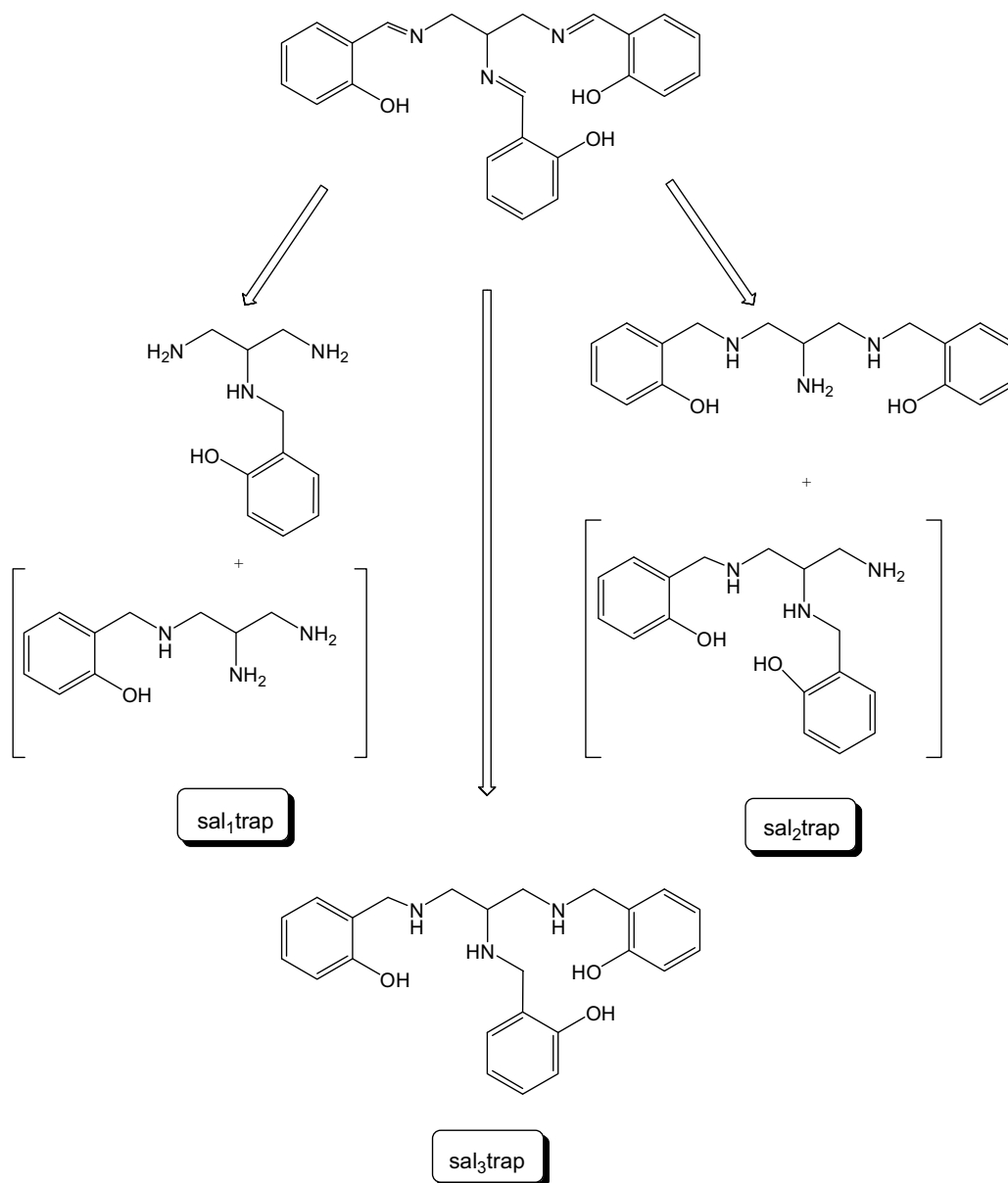


Abb. 48

Übersicht der möglichen Reduktionsprodukte des sal<sub>3</sub>trap-IMINs. Die in eckigen Klammern dargestellten Derivate konnten nicht beobachtet werden.

Der erste Ansatz zur selektiven Hydrierung des Triamins war die stöchiometrische Variation des Reduktionsmittel Natriumborhydrid. Laut *Brown, Mead* und *Rao*<sup>54</sup> liefert Natriumborhydrid in Methanol bei 60°C vier Hydridionen, demzufolge sollte ab einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 0.5 (Triamin zu NaBH<sub>4</sub>) sal<sub>2</sub>trap, bei der Zugabe von lediglich 0.25 Äquivalenten Natriumborhydrid sal<sub>1</sub>trap entstehen. Dieses Verhalten konnte nicht beobachtet werden. In Tabelle 40 ist das Ergebnis einer Versuchsreihe dargestellt um den Zusammenhang zwischen eingesetzter Menge an Reduktionsmittel und erzielter Ausbeute an alkyliertem Derivat aufzuklären.

**Tabelle 40** Versuchsreihe sal<sub>3</sub>trap-IMIN mit stöchiometrischen Zugaben von NaBH<sub>4</sub> in Methanol.

Äquivalente NaBH <sub>4</sub> (relativ zu eingesetztem Triamin)							
	0.25 <sup>#</sup>	0.5 <sup>#</sup>	1	1.7	3	6	30
Ausbeute [%]	4 / 10*	16	14 <sup>+</sup>	10	13	19*	53
sal <sub>1</sub> trap	x						
sal <sub>2</sub> trap		x		x	x	x	
sal <sub>3</sub> trap	x		x			x	x

[\*] bezogen auf die Molmasse von sal<sub>3</sub>trap

[<sup>+</sup>] Reaktionszeit > 24h, daher ausschließlich Bildung von sal<sub>3</sub>trap

[<sup>#</sup>] Reaktionszeit > 72h mit anschließendem Erwärmen auf 80°C

Wie der Versuchsreihe zu entnehmen, ist die selektive Reduktion des Triamins nicht mit dem gewählten System NaBH<sub>4</sub>/Methanol realisierbar, hier spielen neben der Stöchiometrie auch Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer eine Rolle. Das Auftreten von gemischten Reaktionsprodukten, sowie die mäßigen Ausbeuten zeigten, dass dieses Reduktionssystem lediglich für das dreifachalkylierte Derivat einsetzbar ist. Dieser Sachverhalt kann einerseits am Reduktionsmittel selbst, das bei den gegebenen Bedingungen nicht alle vier Hydridionen überträgt, oder an der relativ schlechten Löslichkeit des Imins in Methanol liegen. Nebenprodukt bei allen Reduktionen ist das Hydrolyseprodukt des Triamins, das 1,2,3-Triaminopropan, welches wieder der Iminsynthese zugeführt werden kann.

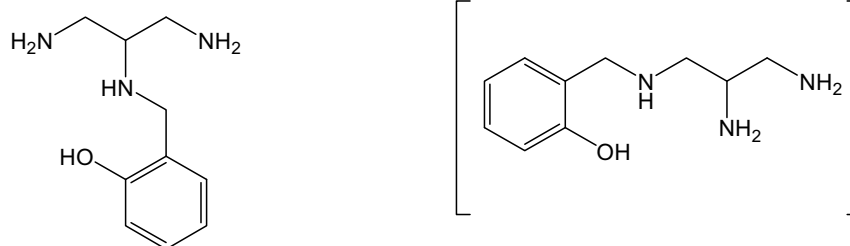
Die Reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen wird oft mit milderem und selektiverem Reduktionsmittel als NaBH<sub>4</sub> durchgeführt<sup>55</sup>. Zwei dieser Reduktionssysteme wurden für die selektive Reduktion von N,N,N-Tris[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2,3-Triaminopropan untersucht: Natriumcyanoborhydrid [NaBH<sub>3</sub>CN]/Ethanol und das Natriumtriacetoxyborhydrid [Na(AcO)<sub>3</sub>BH]/THF System. Beide Systeme sind in der Lage das isolierte Triamin selektiv zu hydrieren, wobei das Triacetoxyborhydrid bevorzugt wurde, da dieses nur ein Hydridion

übertragen kann und darüber hinaus bei der weiteren Aufarbeitung keine toxischen Cyanide respektive Blausäure entstehen können. Man nutzt somit in der ersten Stufe die schnelle und fast quantitative Umsetzung des Salicyl-2-carbaldehyds mit 1,2,3-Triaminopropan zum Triimin in Methanol; die zweiten Stufe umfasst die selektive Reduktion des Imins mit dem „gebremsten“ Hydrid Natriumtriacetoxyborhydrid in THF zum gewünscht substituierten Derivat.

Die selektive Reduktion von N,N,N-Tris[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2,3-Triaminopropan zu sal<sub>1</sub>trap bzw. sal<sub>2</sub>trap ist durch stöchiometrische Umsetzung mit Natriumtriacetoxyborhydrid in THF in befriedigenden Ausbeuten möglich. Die Aufarbeitung erfolgt durch saure Hydrolyse der nicht reduzierten Iminbindung unter Abspaltung der Salicylalkohole und Trennung der Reaktionsprodukte über Kationenaustausch-Chromatographie an einer DOWEX 50W-X2 Austauschersäule.

### 3.1.1.3 Der Ligand N<sup>2</sup>-Mono(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>1</sub>trap]

Durch Reduktion einer Lösung von sal<sub>3</sub>trap-IMIN in THF mit einem Äquivalent Natriumtriacetoxyborhydrid wurde das am niedrigsten alkylierte Salicylderivat des 1,2,3-Triaminopropan erhalten. Von den beiden möglichen Isomeren (Abb. 49) wurde nur das an der zentralen N<sup>2</sup>-Position substituiertere Derivat erhalten. Die Aufreinigung der Reaktionsprodukte erwies sich als schwierig, da trap als vollständiges Hydrolyseprodukt, ebenso wie das gewünschte sal<sub>1</sub>trap bei gleicher Salzsäurekonzentration von der DOWEX 50W-X2 Kationenaustauschersäule eluieren. Die Problematik der Trennung der Reaktionsprodukte führen dazu, dass dieser Ligand nicht näher auf seine koordinationschemischen Eigenschaften hin untersucht wurde.



N<sup>2</sup>-Mono(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan

N<sup>1</sup>-Mono(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan

**Abb. 49** Mögliche Isomere des N-Mono(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan.

Die Charakterisierung des Liganden erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse.

N<sup>2</sup>-Mono(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan ist über den gesamten pH-Bereich wasserlöslich und somit das hydrophilste der dargestellten Salicylderivate.

### **Der Ligand N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>2</sub>trap]**

Der Ligand sal<sub>2</sub>trap wurde durch selektive Reduktion des Triamins mit dem Natriumtriacetoxyborhydrid/THF System synthetisiert. Das charakterisierte Produkt ist das symmetrisch an N<sup>1</sup> und N<sup>3</sup> substituierte Disalicylderivat. Das isomere N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan konnte nicht nachgewiesen werden. Der Ligand sal<sub>2</sub>trap verfügt über drei Stickstoff- und zwei Sauerstoffdonoren und ist in der Lage fünfzählig an ein Metallzentrum zu binden. Eine derartige Koordination wäre insofern interessant, da bei der Annahme einer oktaedrischen Koordinationssphäre um das Metallkation eine Bindungsstelle am Metallzentrum frei, oder von einem Lösemittelmolekül besetzt wäre. Ebenfalls denkbar wären mehrkernige Komplexe, bei denen mehr als ein Metallzentrum an den Liganden gebunden ist.

### **Der Ligand N,N,N-Tris(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>3</sub>trap]**

Das vollständig alkylierte Derivat des 1,2,3-Triaminopropan wurde durch Umsetzung des isolierten Triamins mit großem Überschuss an Natriumborhydrid als Reduktionsmittel in Methanol durchgeführt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches begrenzt sich auf das Entfernen des Methanols, Aufnehmen in Wasser und Abtrennung des sal<sub>3</sub>trap durch Fällung bei einem pH von 7<sup>[11]</sup>.

Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie in DMSO-d<sub>6</sub>. Hierbei zeigten sich eine starke pH\*-Abhängigkeit der Lage und Multiplizitäten der Resonanzen, die in einem NMR-Titrationsexperiment näher untersucht wurde.

---

<sup>[11]</sup> Da bei einem pH von 7 die Teilchen [LH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, [LH]<sup>+</sup> und [L] im Gleichgewicht vorliegen und unterschiedliche Löslichkeit aufweisen, ist eine quantitative Fällung des Produktes nicht möglich. Oberhalb und unterhalb dieses pH-Wertes nimmt die Löslichkeit von sal<sub>3</sub>trap wieder deutlich zu, was die Ausbeuten der Fällungen enorm minderte.

### 3.1.2 Salicylderivate des 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutans - Synthese und Charakterisierung

Das Tetraamin 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [etab] wurde erstmals 1984 von *Willer*<sup>56</sup> beschrieben, jedoch nicht isoliert und charakterisiert. Die vollständige, gezielte Synthese und Charakterisierung des Tetraamins etab erfolgte 1998 durch *A. Zimmer*<sup>57</sup>. Die verwendete Synthese zur Darstellung von etab wurde nach dieser Vorschrift durchgeführt. Die anschließende reduktive Aminierung mit Salicyl-2-carbaldehyd verlief analog zu den Derivatisierungen des Triaminopropan. Die Iminzwischenstufe konnte isoliert und charakterisiert werden. Zwei Reduktionsprodukte, das zweifach alkylierte N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [sal<sub>2</sub>etab] und das vollständig alkylierte N,N,N,N-Tetra(2-hydroxybenzyl)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [sal<sub>4</sub>etab] konnten dargestellt und charakterisiert werden. Wie bei den Triaminopropan-Derivaten wurde die Reduktion im Falle des sal<sub>2</sub>etab selektiv mit zwei Äquivalenten Natriumtriacetoxyborhydrid in THF, im Falle des sal<sub>4</sub>etab mit Überschuss an Natriumborhydrid in Methanol durchgeführt. Die Bildung von einfach- oder dreifachalkylierten Derivaten konnte nicht beobachtet werden.

### 3.1.2.1 Der Ligand N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [sal<sub>4</sub>etab-IMIN]

Die Umsetzung von 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan mit Salicyl-2-carbaldehyd im Überschuss liefert das EEEE-Tetraimin als Produkt der Iminkondensation. Das Tetraimin wurde isoliert und charakterisiert, aus einer Lösung in DMSO konnten gelbe, nadelförmige Einkristalle gewonnen werden, welche einer Röntgestrukturbestimmung zugeführt wurden. In Abb. 50 ist die Struktur des N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan im Festkörper dargestellt.

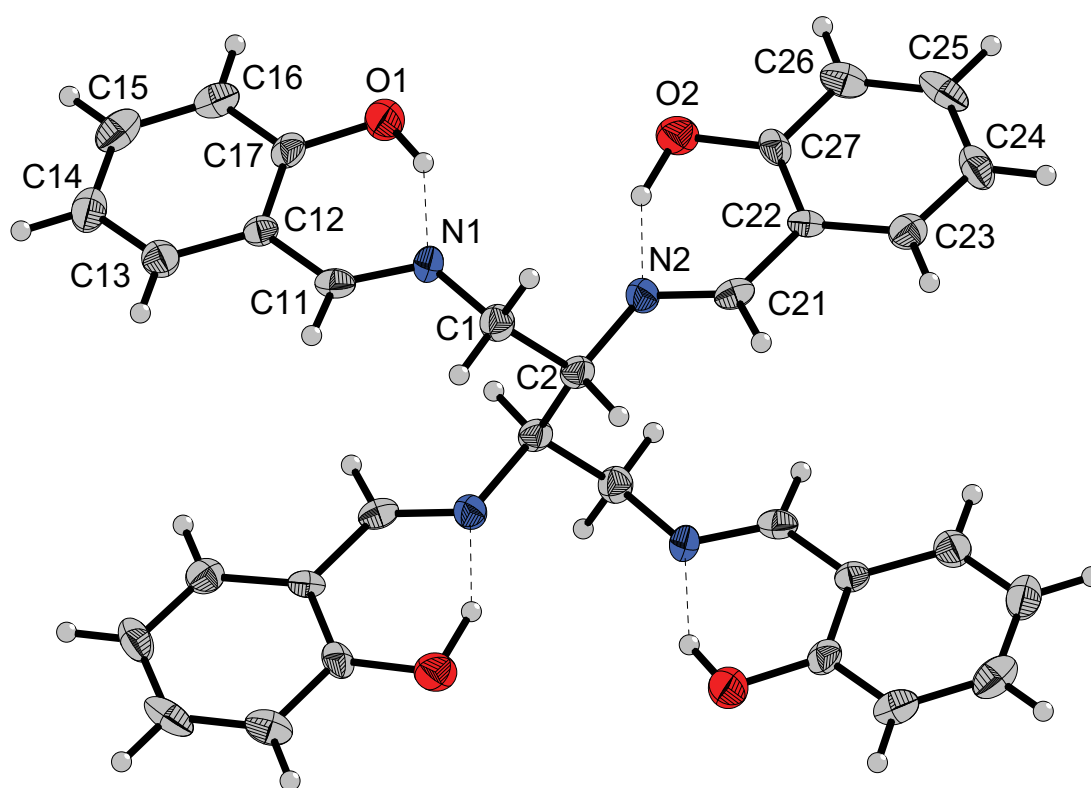
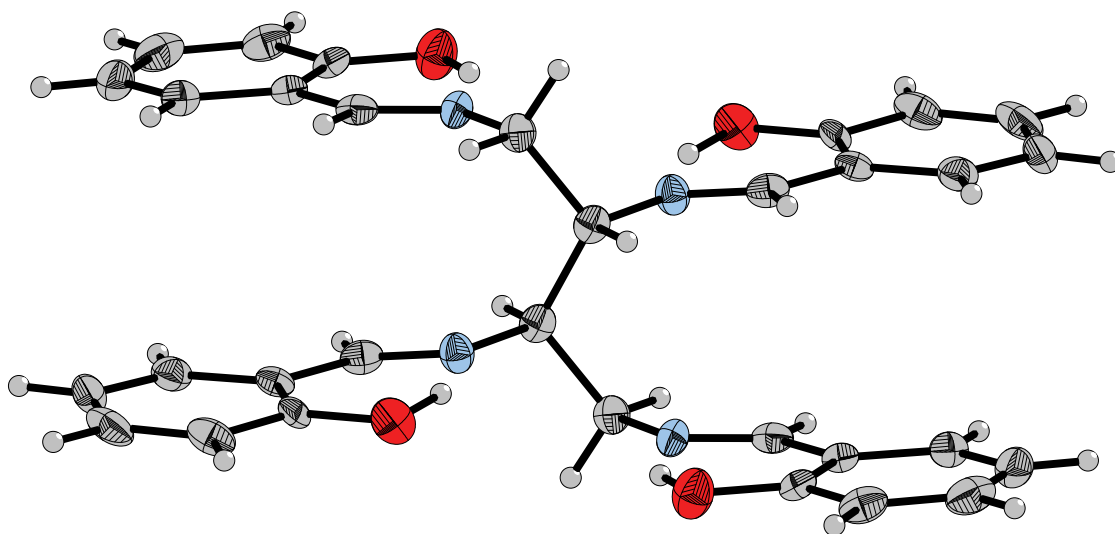


Abb. 50 ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von sal<sub>4</sub>etab-IMIN. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die abgebildeten Wasserstoffe sind mit willkürlich festgelegtem Radius vorgegeben. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind als punktierte Linien dargestellt.

Das Tetraimin kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und besitzt ein Inversionszentrum. Die gesamte Struktur wird durch Wasserstoffbrücken von den Iminstickstoffatomen (N1 und N2) zu den Salicylsauerstoffatomen (O1 und O2) unter Ausbildung von Sechsringen stabilisiert. Die Salicylringe nehmen eine parallele Ausrichtung zueinander ein ohne jedoch in den Bereich des  $\pi$ - $\pi$ -Stackings zu gelangen (die Abstände der



Ringe sind größer als 4 Å). Das etab Grundgerüst steht annähernd senkrecht zu der durch die Salicylringe aufgespannten Ebene (siehe Abb. 51). Diese Vororientierung prädestiniert den Liganden zweikernige Komplexe auszubilden, da aus konstitutionellen Gründen nicht alle Donoratome an ein und das selbe Metallzentrum binden können. Ein derartiger zweikerniger Komplex hätte zwei quadratisch-planare N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Donorsätze und pro Metallzentrum zwei freie axiale Bindungsstellen. Diese Vermutung konnte durch die beiden Strukturen [Mn<sub>2</sub>sal<sub>4</sub>etab-IMIN(AcN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und [Fe<sub>2</sub>sal<sub>4</sub>etab-IMIN(DMSO)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> belegt werden.



**Abb. 51** ORTEP-Darstellung der „Ebenenstruktur“ des sal<sub>4</sub>etab-IMINs. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind mit festem Radius vorgegeben.

Ein Vergleich der Bindungslängen zeigt auch hier, wie beim sal<sub>3</sub>trap-IMIN, das Vorliegen der Phenoliminform.

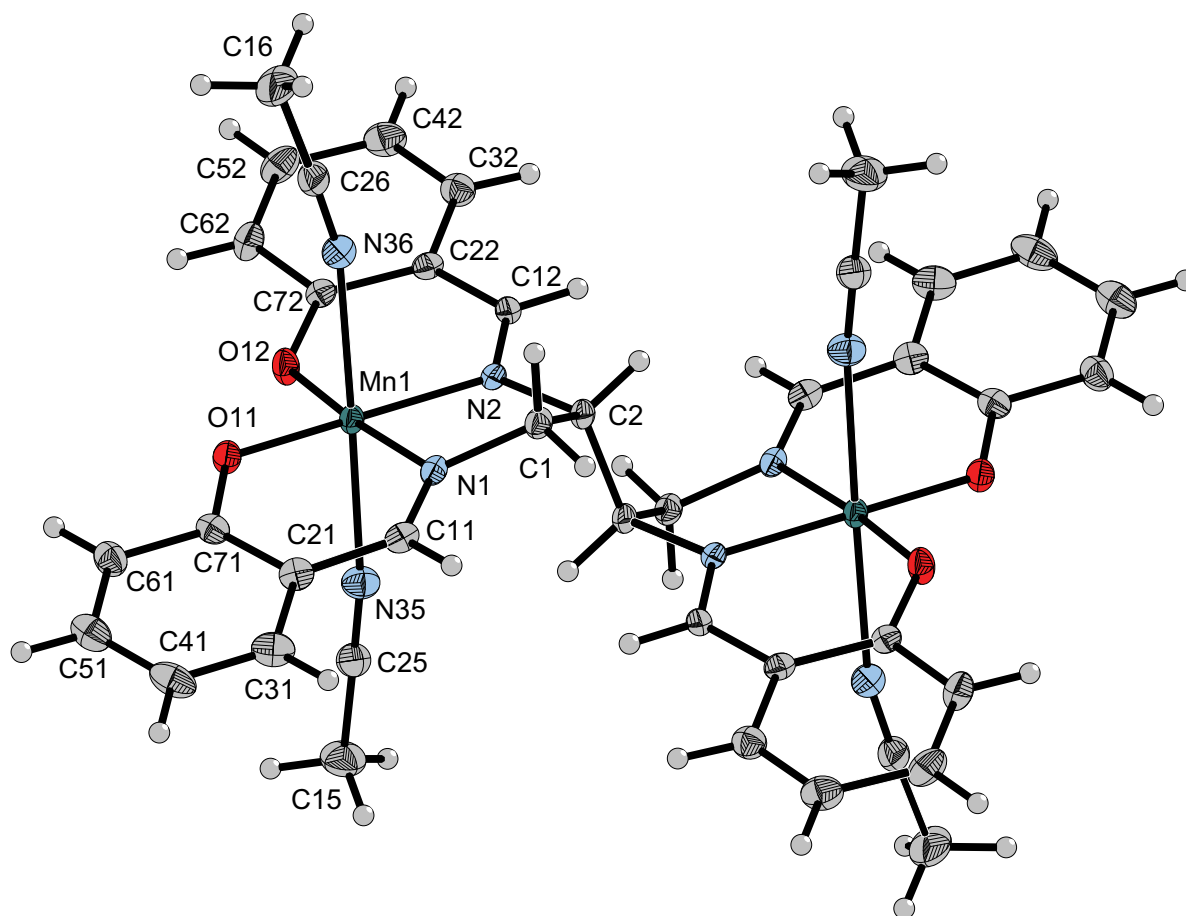
**Tabelle 41** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] von  $\text{sal}_4\text{etab-IMIN}$  mit durchschnittlichen Bindungslängen (bei verschiedenen Temperaturen) strukturverwandter chinoider- oder Phenoliminformen nach *Ligtenberg et al.*<sup>52</sup>.

Bindung	Bindungsabstand [Å]	Chinoide Form	Phenolimin
N1 – C11	1.274(3)	1.327	1.287
N2 – C21	1.278(3)		
C11 – C12	1.455(3)	1.407	1.445
C21 – C22	1.457(3)		
C17 – O1	1.353(3)	1.294	1.349
C27 – O2	1.356(2)		
O1 – O1H	0.994(2)	1.644	0.970
O2 – O2H	1.030(2)		
N1 – O1H	1.7527(2)	1.053	1.818
N2 – O2H	1.6564(2)		

Die verbleibenden Bindungslängen und -winkel im Molekül liegen im erwarteten Bereich und werden hier nicht explizit diskutiert. Intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall konnten nicht beobachtet werden.

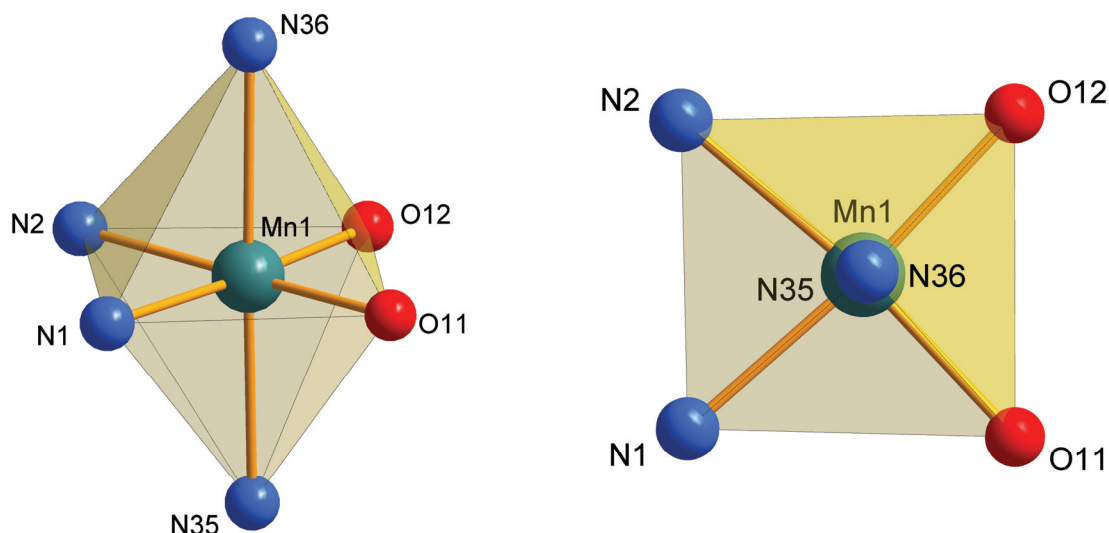
### Der Komplex $[\text{Mn}_2\text{sal}_4\text{etab-IMIN}(\text{AcN})_4](\text{ClO}_4)_2$ im Festkörper

Durch Umsetzung des freien N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutans mit zwei Äquivalenten Mangan(II)-Perchlorat in Acetonitril wurden nach einigen Tagen rotbraune, rautenförmige Kristalle erhalten, die einer Röntgenstrukturbestimmung unterzogen wurden. Die Struktur des zweikernigen  $[\text{Mn}_2\text{sal}_4\text{etab-IMIN}(\text{AcN})_4](\text{ClO}_4)_2$  Komplexes im Festkörper ist in Abb. 52 dargestellt.



**Abb. 52** ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von  $[\text{Mn}_2\text{sal}_4\text{etab-IMIN}](\text{AcN})_4(\text{ClO}_4)_2$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die abgebildeten Wasserstoffe sind mit willkürlich festgelegtem Radius vorgegeben. Die  $\text{ClO}_4^-$  Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

Das Molekül kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und besitzt ein Inversionszentrum. Die Mangan(III)-Zentren werden jeweils oktaedrisch in einer  $\text{N}_4\text{O}_2$ -Mischkoordination gebunden. Hierbei greift der Ligand  $\text{sal}_4\text{etab-IMIN}$  äquatorial in einem  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Modus mit seinen Imin- respektive Phenolatdonoren an, die beiden axialen Positionen werden von zwei koordinierenden Acetonitrilmolekülen besetzt. Dieses Koordinationsmuster ist isostrukturell zu der im  $[\text{Fe}_2\text{sal}_4\text{etab-IMIN}(\text{DMSO})_4](\text{ClO}_4)_2$  beobachteten Geometrie, wobei dort die axialen Positionen an den Eisen(III)-Zentren von DMSO-Molekülen besetzt sind. Jedes koordinierte Mangan(III)-Kation wird durch die Ausbildung von zwei Chelatsechsringen stabilisiert. Die Koordinationspolyeder weisen eine deutliche *Jahn-Teller* Verzerrung in axialer Richtung, sowie eine Verlagerung des Koordinatenschwerpunktes der Basisfläche auf, was in Abb. 53 dargestellt ist.



**Abb. 53** Darstellung des Koordinationsmodus des  $[\text{Mn}_2\text{sal}_4\text{etab-IMIN}(\text{AcN})_4](\text{ClO}_4)_2$  zur Verdeutlichung der verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie um ein Mangan(III)-Zentrum. Die Darstellung umfasst lediglich das Zentralkation (•) und die unmittelbar gebundenen Imin- (•), Phenolat- (•), respektive Nitrildonoratome (•).

Legt man ein ideales, unverzerrtes Oktaeder mit aus der realen Kristallstruktur gemittelten Bindungslängen zu Basis, wird eine deutliche axiale Verzerrung um ca. 13% beobachtet. Die äquatorialen Bindungen (Mn-N, bzw. Mn-O) zeigen entsprechend eine Verkürzung auf. Eine Übersicht der Bindungslängen im Vergleich zum idealen Oktaeder ist in Tabelle 42 zusammengefasst.

**Tabelle 42** Übersicht der Bindungslängen des *Jahn-Teller* verzerrten Koordinationspolyeders im  $[\text{Mn}_2\text{sal}_4\text{etab-IMIN}(\text{AcN})_4](\text{ClO}_4)_2$ .

Bindung	Abstand [Å]	Mittlere Bindungslänge [Å]	Differenz [Å] zum idealen Oktaeder <sup>[a]</sup>	Differenz [%] zum idealen Oktaeder <sup>[a]</sup>
Mn1-O12	1.871(2)	1.876	-0.206	-9.91
Mn1-O11	1.881(2)		-0.196	-9.44
Mn1-N1	1.975(3)	1.999	-0.102	-4.91
Mn1-N2	2.022(3)		-0.055	-2.65
Mn1-N35	2.337(3)	2.356	+0.260	+12.52
Mn1-N36	2.375(3)		+0.298	+14.35

<sup>[a]</sup> Die mittlere Bindungslänge im idealen Oktaeder wurde so definiert, dass alle experimentell bestimmten Bindungslängen gemittelt wurden, da in einem idealen Oktaeder alle Bindungslängen identisch sind. Im vorliegenden Fall wäre die mittlere, ideale Bindungslänge 2.077 Å.

Das *Jahn-Teller*-Theorem besagt, dass bei nichtlinearen Molekülen, welche sich in einem energetisch entarteten Zustand befinden, eine Verzerrung auftreten muss, die die Symmetrie erniedrigt, wodurch die Entartung aufgehoben und Gesamtenergie erniedrigt wird<sup>58,59</sup>.

Die deutliche *Jahn-Teller* Verzerrung, sowie der Umstand, dass zwei Perchloratanionen in der Festkörperstruktur gefunden wurden sind eindeutige Indizien dafür, dass das eingesetzte Mangan(II) im Laufe des Kristallisationsprozesses zu Mangan(III) durch anwesenden Luftsauerstoff oxidiert wurde. Ein  $d^5$ -*high-spin*-Komplex, wie er im Falle des Mangan(II) vorliegen würde, kann keine *Jahn-Teller* Verzerrung aufweisen.

Die Betrachtung der Redoxpotenziale zeigt für das System Mangan(II) zu Mangan(III) im neutralen bis basischen Medium ein  $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}}$  von -0.25 V, so dass eine Oxidation des Mangan(II) durch Luftsauerstoff mit einem Redoxpotenzial von  $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 0.82$  V (bei pH=7) möglich ist.

### Der Komplex $[\text{Fe}(\text{III})_2\text{sal}_4\text{etab-IMIN}(\text{DMSO})_4](\text{ClO}_4)_2$ im Festkörper

Eine weitere Festkörperstruktur konnte durch Umsetzen des freien N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutans mit zwei Äquivalenten Eisen(III)-Perchlorat in DMSO erhalten werden. Nach einigen Tagen bildeten sich rote, nadelförmige Kristalle, die einer Röntgenstrukturbestimmung unterzogen wurden. Unerfreulicher Weise konnten die erhaltenen Daten nicht anisotrop verfeinert werden, da die Lösemittelmoleküle eine sehr starke Fehlordnung aufwiesen. Rekristallisationsexperimente und eine erneute Messung führte nicht zu einer Verbesserung der Datenqualität, so dass hier lediglich eine qualitative Aussage über die Koordinationsgeometrie im Molekül dargelegt werden kann. In Abb. 54 ist die Struktur des zweikernigen Komplexes als „wireframe“-Modell dargestellt.

Das Molekül kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und besitzt ein Inversionszentrum. Der Koordinationsmodus ist der Mangan(III)-Struktur ähnlich, auch hier werden beide Metallzentren jeweils äquatorial in einer  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Mischkoordination gebunden. Die axialen Positionen werden von Lösemittelmolekülen besetzt, so dass ein Oktaeder als Koordinationspolyeder gebildet wird.

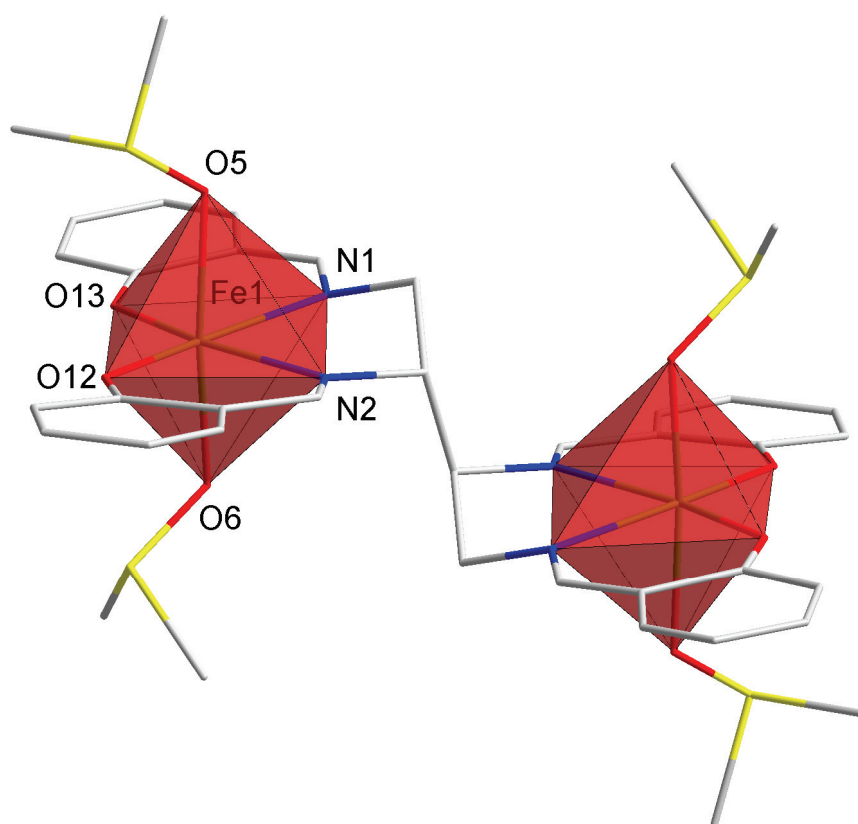


Abb. 54 Darstellung des zweikernigen  $[\text{Fe}(\text{III})_2\text{sal}_4\text{etab-IMIN}(\text{DMSO})_4](\text{ClO}_4)_2$  Komplexes als „wireframe“-Modell.

### 3.1.2.2 Reduktionsprodukte des N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [sal<sub>4</sub>etab-IMIN]

Die Reduktion einer oder mehrerer Iminfunktionen des N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutans mit anschließender Hydrolyse nicht reduzierter Iminfunktionen führt zu den in Abb. 55 dargestellten Derivaten des 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutans.

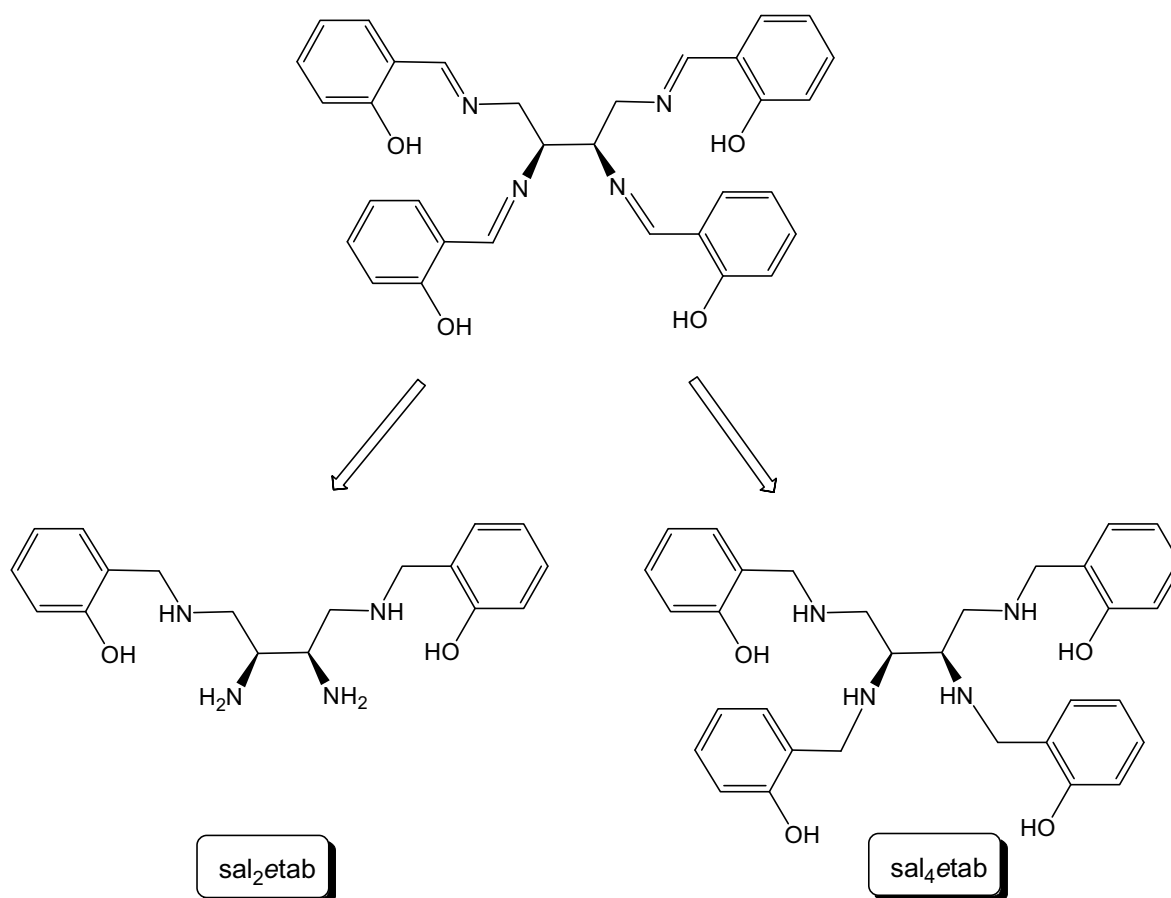


Abb. 55 Übersicht der erhaltenen Reduktionsprodukte des sal<sub>4</sub>etab-IMINs.

Die Reduktionsreaktionen wurden analog zu sal<sub>3</sub>trap-IMIN durchgeführt, hier konnten jedoch nur das symmetrisch zweifach alkylierte Derivat N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [sal<sub>2</sub>etab] und das vollständig alkylierte N,N,N,N-Tetra(2-hydroxybenzyl)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [sal<sub>4</sub>etab] isoliert werden. Wie zuvor erfolgte die Reduktion zum vollständig alkylierten sal<sub>4</sub>etab durch Umsetzung des Tetraamins mit einem Überschuss an Natriumborhydrid in Methanol. Die Aufarbeitung beschränkte sich auf das Entfernen des Lösemittels, Aufnehmen in Wasser und anschließende Fällung des Produktes durch Einstellen eines neutralen pH-Wertes. Das zweifach alkylierte Salicylderivat des etab wurde durch Umsetzung des Tetraamins mit zwei Äquivalenten Natriumtriacetoxyborhydrid in THF

erhalten. Anschließende saure Hydrolyse der nichtreduzierten Iminfunktionen und Trennung der Reaktionsprodukte durch Kationenaustauschchromatographie an einer DOWEX 50W-X2 Säule lieferte das Produkt  $\text{sal}_2\text{etab}$  als Hydrochlorid.

Variation der Äquivalente Reduktionsmittel (1:1, 1:3) führten nicht zur Ausbildung der einfach- oder dreifachalkylierten Verbindungen. Asymmetrisch substituierte Produkte konnte ebenfalls nicht isoliert werden. Diese Produkte werden mit großer Sicherheit gebildet (NMR-Spektren der Reaktionslösung deuten darauf hin), können jedoch nicht ausreichend durch Kationenaustauschchromatographie aufgetrennt werden, da sie mit dem vollständigen Hydrolyseprodukt des Eduktes (1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan) von der Säule eluieren. Versuche die Derivate als Eisen(III)-, Kobalt(III)-, oder Kupfer(II)-Komplexe über eine SEPHADEX<sup>®</sup> Säule zu trennen waren nicht erfolgreich (siehe auch Synthese der Pyridylderivate des *etab*).

### 3.1.2.3 Der Ligand $\text{N}^1, \text{N}^4$ -Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [ $\text{sal}_2\text{etab}$ ]

Durch Umsetzung des Tetraamins mit zwei Äquivalenten Natriumtriacetoxyborhydrid in THF und anschließender saurer Hydrolyse der nichtreduzierten Iminfunktionen wurde das zweifach alkylierte Salicylderivat des 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutans erhalten. Die Aufreinigung erfolge durch Kationenaustauschchromatographie, das gewünschte Produkt wurde als Tetrahydrochlorid aus der sechs molaren Salzsäurefraktion isoliert. Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie.

### 3.1.2.4 Der Ligand $\text{N,N,N,N}$ -Tetra(2-hydroxybenzyl)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [ $\text{sal}_4\text{etab}$ ]

Die Reduktion des Tetraamins erfolgte mit einem Überschuss an Natriumborhydrid in Methanol. Die anschließende Aufarbeitung des Reaktionsgemisches beschränkte sich auf das Entfernen des Lösemittels, Aufnehmen in Wasser und die Fällung des Produktes bei pH=7. Eine quantitative Fällung war, wie zuvor im Falle des  $\text{sal}_3\text{trap}$  nicht möglich. Das gebildete  $\text{sal}_4\text{etab}$  wurde durch Rühren in sechs molarer Salzsäure in sein Tetrahydrochlorid überführt und durch Einengen am Rotationsverdampfer als weißgelbes Pulver isoliert. Die Charakterisierung des Produktes erfolgte ebenfalls durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie in DMSO- $d_6$ .

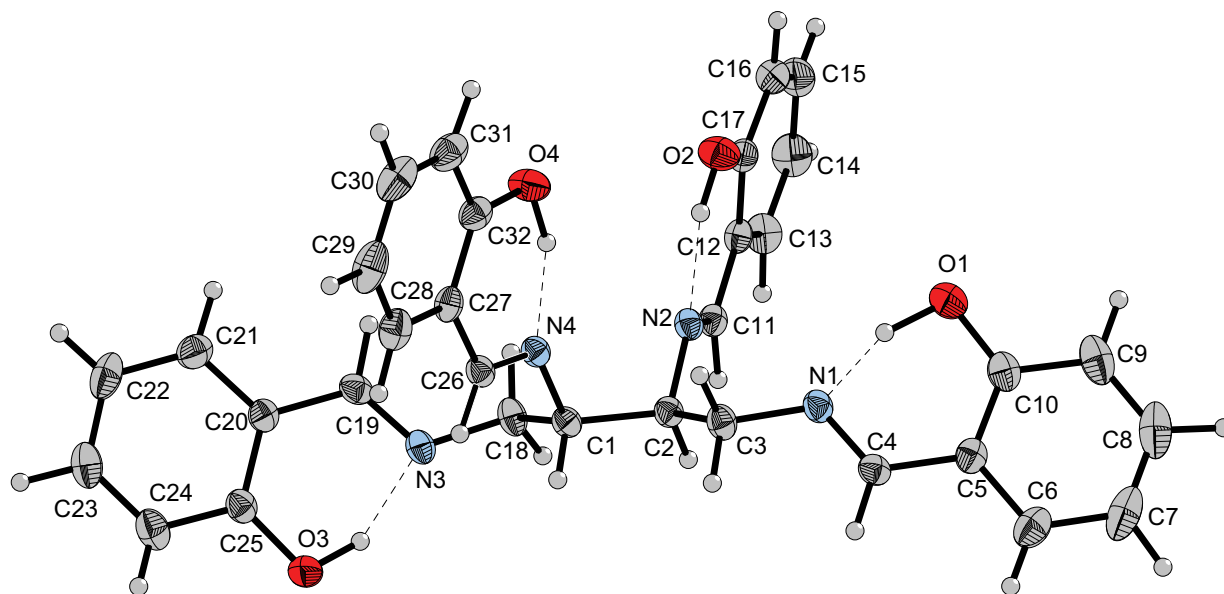


### 3.1.3 Salicylderivate des 1,2S,3S,4-Tetraaminobutans - Synthese und Charakterisierung

Das Tetraamin 1,2S,3S,4-Tetraaminobutan (*t*tab) wurde ebenfalls wie das *etab* 1984 von Willer<sup>60</sup> beschrieben, jedoch nicht isoliert und charakterisiert. Die vollständige, gezielte Synthese und Charakterisierung des Tetraamins *t*tab erfolgte 1998 durch A. Zimmer<sup>61</sup>. Die hier verwendete Synthese zur Darstellung von *t*tab wurde nach dieser Vorschrift durchgeführt. Anschließende reduktive Alkylierung mit Salicyl-2-carbaldehyd verlief analog zu den Derivatisierungen des *etab*. Die Iminzwischenstufe konnte isoliert und charakterisiert werden. Lediglich das vollständig alkylierte N,N,N,N-Tetra(2-hydroxybenzyl)-1,2S,3S,4-Tetraaminobutan [*sal*<sub>4</sub>*t*tab] konnte dargestellt und charakterisiert werden. Die Reduktionsreaktion wurde im Überschuss Natriumborhydrid in Methanol durchgeführt. Bedingt durch die geringe Verfügbarkeit und kostenintensive Synthese der *t*tab Vorstufe wurde auf die Darstellung der nicht vollständig alkylierten Derivate verzichtet.

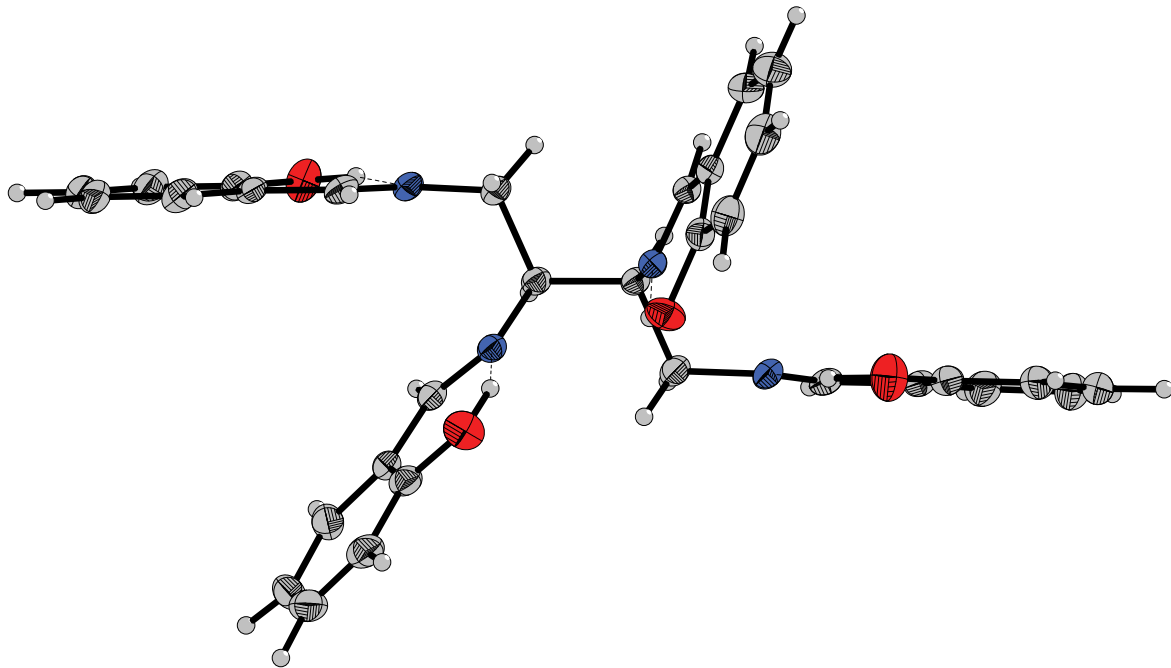
#### 3.1.3.1 Der Ligand N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]- 1,2S,3S,4-Tetraaminobutan [*sal*<sub>4</sub>*t*tab-IMIN]

Die Umsetzung von 1,2S,3S,4-Tetraaminobutan mit Salicyl-2-carbaldehyd im Überschuss liefert das EEEE-Tetraimin als Produkt der Iminkondensation. Das Tetraimin wurde isoliert und charakterisiert, aus einer Lösung in DMSO konnten gelbe, nadelförmige Einkristalle gewonnen werden, welche einer Röntgestrukturbestimmung zugeführt wurden. In Abb. 56 ist die Struktur des N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2S,3S,4-Tetraaminobutan im Festkörper dargestellt.



**Abb. 56** ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von salicyl-4-aminotetraamin. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die abgebildeten Wasserstoffe sind mit willkürlich festgelegtem Radius vorgegeben. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind als punktierte Linien dargestellt.

Das Tetraimin kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P1_1$ . Das Molekül wird durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen von den Iminstickstoffatomen (N1, N2, N3 und N4) zu den Salicylsauerstoffatomen (O1, O2, O3 und O4) durch Ausbildung von Sechsringen stabilisiert. Die peripheren Salicylringe (Ring3<sub>C20-C25</sub> und Ring1<sub>C5-C10</sub>) bilden annähernd parallele Ebenen mit einem Winkel von  $6.9^\circ$  zueinander aus. Die zentralen Salicylringe (Ring2<sub>C12-C17</sub> und Ring4<sub>C27-C32</sub>) stehen in einem Winkel von  $16.8^\circ$  zueinander, was in folgender Aufsicht (Abb. 57) entlang der *a*-Achse dargestellt ist.



**Abb. 57** ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von  $\text{sal}_4\text{ftab-IMIN}$  als Aufsicht entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die abgebildeten Wasserstoffe sind mit willkürlich festgelegtem Radius vorgegeben. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind als punktierte Linien dargestellt.

Eine „Ebenenstruktur“ wie im Falle des  $\text{sal}_4\text{etab-IMIN}$  kann sich aus konstitutionellen Gründen nicht ausbilden. Wie aus Tabelle 43 ersichtlich ist, handelt es sich hier, wie bereits bei den zuvor diskutierten Iminderivaten um die Phenoliminform des Liganden.

**Tabelle 43** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] von sal<sub>4</sub>ftab-IMIN mit durchschnittlichen Bindungslängen (bei verschiedenen Temperaturen) strukturverwandter chinoide- oder Phenoliminformen nach *Ligtenbarg et al.*<sup>52</sup>.

Bindung	Bindungsabstand [Å]	Chinoide Form	Phenolimin
N1 – C4	1.275(6)	1.327	1.287
N2 – C11	1.291(7)		
N3 – C19	1.284(5)		
N4 – C26	1.283(5)		
C4 – C5	1.471(2)	1.407	1.445
C11 – C12	1.459(2)		
C19 – C20	1.461(8)		
C26 – C27	1.466(6)		
C10 – O1	1.345(5)	1.294	1.349
C17 – O2	1.363(1)		
C25 – O3	1.357(3)		
C32 – O4	1.358(3)		
O1 – O1H	1.089(9)	1.644	0.970
O2 – O2H	0.970(4)		
O3 – O3H	0.973(1)		
O4 – O4H	1.032(1)		
N1 – O1H	1.512(4)	1.053	1.818
N2 – O2H	1.733(1)		
N3 – O3H	1.687(2)		
N4 – O4H	1.648(8)		

Intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall konnten nicht beobachtet werden.

### 3.1.3.2 Reduktionsprodukte des N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2S,3S,4-Tetraaminobutan [sal<sub>4</sub>ttab-IMIN]

Die Reduktion aller Iminfunktionen des N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2S,3S,4-Tetraaminobutans mit anschließender Hydrolyse führte zum einzigen isolierten Derivat, dem N,N,N,N-Tetra(2-hydroxybenzyl)-1,2S,3S,4-Tetraaminobutan [sal<sub>4</sub>ttab]. Bedingt durch die geringe zur Verfügung stehende Menge an sal<sub>4</sub>ttab-IMIN wurden keine Experimente zur selektiven Hydrierung des Tetraamins durchgeführt, so dass ausschließlich das vollständig alkylierte Derivat erhalten wurde.

### 3.1.3.3 Der Ligand N,N,N,N-Tetra(2-hydroxybenzyl)-1,2S,3S,4-Tetraaminobutan [sal<sub>4</sub>ttab]

Die Umsetzung des N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2S,3S,4-Tetraaminobutans mit einem Überschuss an Natriumborhydrid in Methanol, führte zur Reduktion aller vier Iminfunktionen. Die Aufarbeitung erfolgte analog zur Synthese des sal<sub>4</sub>etab und lieferte das Tetrahydrochlorid des Produktes als weißgelbes Pulver.

Die Charakterisierung erfolgte wie zuvor durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie in DMSO-d<sub>6</sub>.

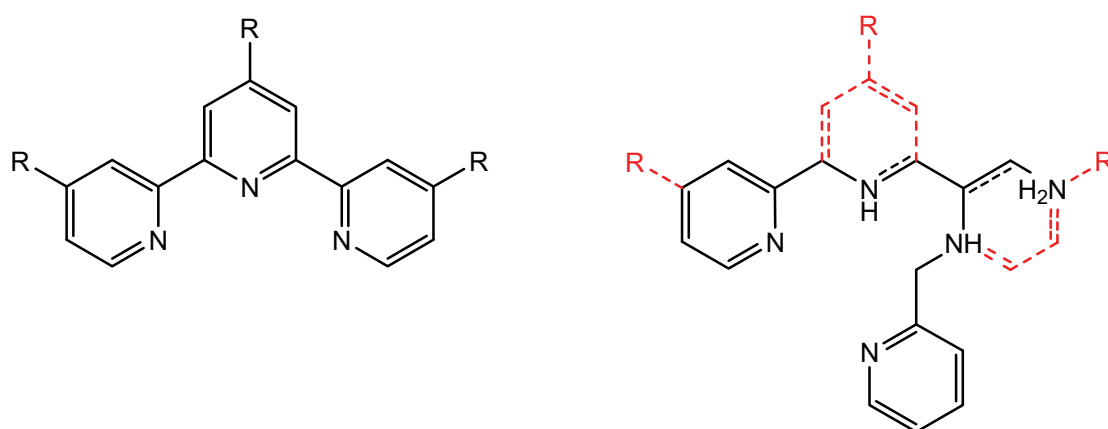
### 3.1.4 Zusammenfassung

Die Einführung von Salicylresten durch Alkylierung der linearen, primären Polyamine trap, etab und ftab mit Salicyl-2-carbaldehyd zu den korrespondierenden (immer vollständig alkylierten) Iminen stellte sich als effektive Derivatisierungsmethode heraus welche quantitativ sehr gute Ausbeuten lieferte. Die selektive Reduktion einzelner Iminfunktionalitäten mit anschließender Hydrolyse zur Darstellung der ein- oder mehrfach alkylierten Amine erwies sich hingegen als problematisch. Trotz Variation der Reduktionsmittel und der Reduktionsbedingungen konnten nicht alle Reduktionsprodukte (vor Allem die niedrigalkylierten Derivate) hergestellt werden. Die Synthese niedrigalkylierter Derivate könnte durch gezielte Blockierung einzelner Aminfunktionen der Edukte und anschließender Iminkondensation realisiert werden. Die erwartete Löslichkeitserniedrigung in wässrigen Lösemitteln konnte bei allen Derivaten beobachtet werden, so dass die koordinationschemischen Untersuchungen in Lösung im partiell wässrigen Lösemittel DMSO/Wasser durchgeführt werden mussten.

Die Salicylimine wurden von CIBA durch Screeningtests auf ihre Bleichaktivität mit Mangan untersucht, zeigten jedoch keine deutliche Aktivierung. Dies kann einerseits an der geringen Löslichkeit in der Waschlauge, der Komplexstabilität oder auch in der Oxidation der Ligandmoleküle in Gegenwart von Wasserstoffperoxid begründet liegen.

### 3.2 Pyridylderivate von trap etab und ttab

Die Umsetzung der freien, linearen Polyamine trap, etab und ttab mit Pyridin-2-carbaldehyd und anschließende Reduktion der gebildeten Iminzwischenstufe zum Amin führt zu den Pyridylderivaten der Polyaminliganden. Die Motivation eine derartige Derivatisierung durchzuführen war die Erhöhung der Anzahl der Funktionalitäten durch Einführung weiterer Stickstoffatome mit dem Ziel einen Donorsatz zu entwickeln, der die Bildung von Komplexen mit mehr als einem Metallzentrum begünstigt. Da die Pyridylderivate linearer, primärer Polyamine als entfernt strukturverwandt den Terpyridinen betrachtet werden können (siehe Abb. 58), ist eine Anwendung im Bereich der Oxidationskatalyse denkbar.



**Abb. 58** Pyridylderivat [py<sub>2</sub>trap<sub>asym</sub>] (rechts) des 1,2,3-Triaminopropans als Strukturverwandte zum Terpyridin (links).

Die Synthese dieser Derivate stellte sich insofern als problematisch heraus, da die Iminintermediate nicht isoliert werden konnten und somit eine gezielte, selektive Reduktion nicht möglich war. Weiterhin konnte nicht sichergestellt werden, dass alle Amin-funktionalitäten im Verlauf der Iminkondensationsreaktion derivatisiert wurden, was wiederum zu einem Eduktgemisch für die nachfolgende Reduktionsreaktion führte. Die Ursache ist im Reaktionsablauf der Iminkondensationsreaktion zu finden. Hier erfolgt, im Gegensatz zu den Salicylderivaten, keine Stabilisierung der Iminzwischenstufen durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Die damit einhergehende Bevorzugung der E-Konformation (siehe Kapitel 3.1) kann sich im Falle der Pyridyl-Imin-Derivate nicht ausbilden. Somit liegen neben den unterschiedlich hoch substituierten Iminen ebenfalls E,Z-Isomere vor, die die Anzahl der Spezies im Reaktionsgemisch enorm erhöhen. Da die Isolierung einzelner, definierter Imine nicht möglich war, konnte die nachfolgende Reduktion nur mit großem Überschuss an Reduktionsmittel durchgeführt werden, was eine schonende und selektive Hydrierung einzelner Iminfunktionen verhinderte.

Die sehr gute Wasserlöslichkeit und gleichzeitig vorhandene Löslichkeit in nichtwässrigen Lösemitteln der Derivate erschwert die Auftrennung erheblich. Letztendlich war es nur durch kombinierte Kationenaustausch- und Größenausschlusschromatographie über die Metallkomplexe der Pyridylderivate möglich einige Reaktionsprodukte voneinander zu trennen und zu charakterisieren. Da diese Aufreinigung jedoch mindestens drei aufeinanderfolgende Chromatographieprozesse erfordert, waren die Produktverluste entsprechend hoch, so dass nur sehr kleine Mengen an Ligand erhalten wurden.

### 3.2.1 Pyridylderivate des 1,2,3-Triaminopropan - Synthese und Charakterisierung

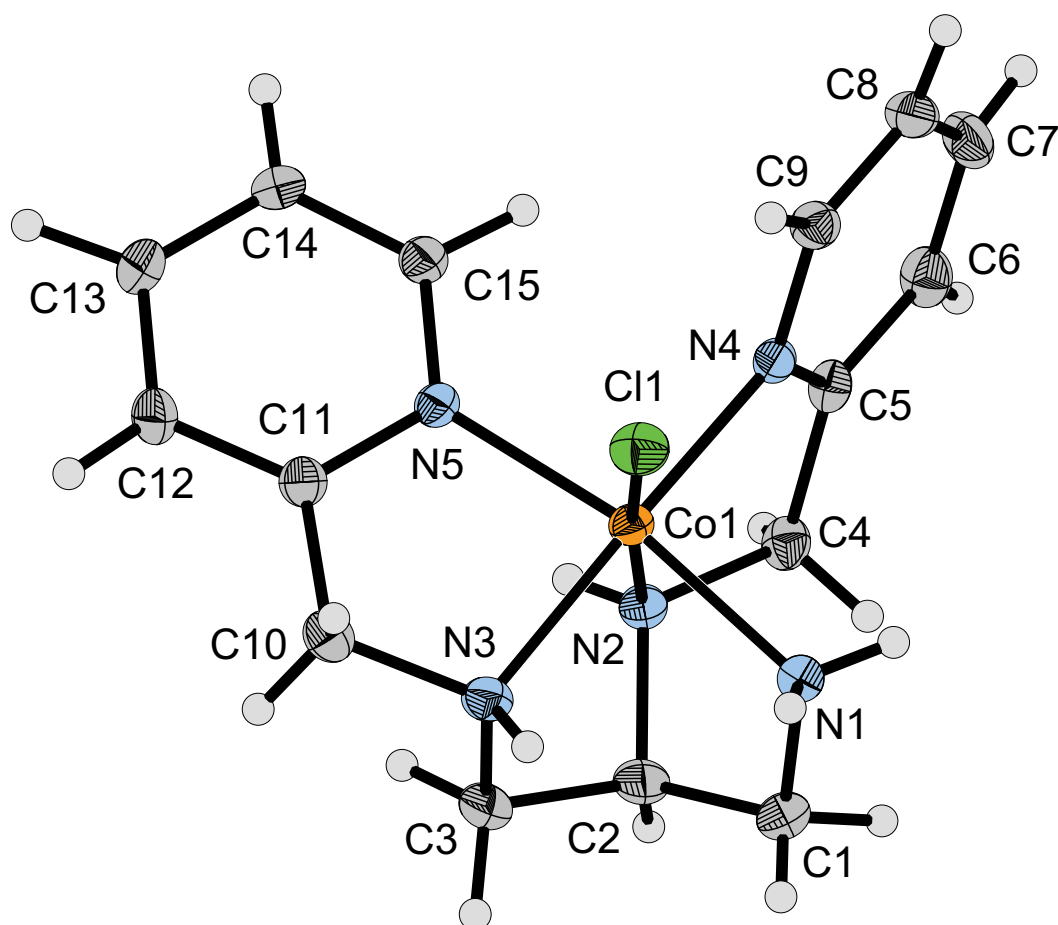
Die Umsetzung des kleinsten, hier betrachteten, linearen, primären Polyamins mit einem Überschuss an Pyridin-2-carbaldehyd in wasserfreiem Methanol und anschließende Reduktion der Iminintermediate mittels Natriumborhydrid führte zu einem Gemisch aus verschieden hoch substituierten Pyridylderivaten des 1,2,3-Triaminopropan. Die Auftrennung der einzelnen Derivate erfolgte in zwei Schritten: Im ersten Schritt wurde das Reaktionsgemisch durch Kationenaustauschchromatographie aufgereinigt, Salze (0.5 molare HCl-Fraktion) und nichtumgesetztes Edukt (1 molare HCl-Fraktion), wurden abgetrennt, die sechs molare HCl Fraktion wurde zur Trockne eingengt, in Wasser aufgenommen und auf einen pH-Wert von sieben eingestellt. Im zweiten Trennungsschritt wurden durch Zugabe von Nickel(II)-Sulfat die Nickel(II)-Komplexe des Gemisches dargestellt, welche durch kombinierte Größenausschluss-, Kationenaustauschchromatographie über eine SEPHADEX<sup>®</sup>-Säule durch eluieren mit Trinatriumcitratlösung steigender Konzentration aufgetrennt wurden. Die einzelnen rosa bis violett gefärbten Fraktionen wurden gesammelt und die Komplexe durch Zugabe von HCl<sub>konz.</sub> zerstört. Die im Anschluss durchgeführte Kationenaustauschchromatographie diente der Entfernung des Nickels. Die Trennung lieferte zwei Derivate, das symmetrisch zweifachalkylierte N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2,3-Triaminopropan [py<sub>2</sub>trap<sub>sym</sub>], das asymmetrisch, zweifach alkylierte N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2,3-Triaminopropan [py<sub>2</sub>trap<sub>asym</sub>] und das vollständig alkylierte N,N,N-Tris(2-pyridylmethyliden)-1,2,3-Triaminopropan [py<sub>3</sub>trap] jeweils als Hydrochloride. Die Charakterisierung der stark hygroskopischen Produkte erfolgte durch NMR-Spektroskopie. Das aufwendige Auftrennungsverfahren führte zu hohen Produktverlusten, so dass die Ausbeuten der Synthese im Milligrammbereich lagen. Ein „upscaling“ der Synthese war durch den limitierenden Faktor der SEPHADEX<sup>®</sup>-Trennung leider nicht erfolgreich.



### 3.2.1.1 Der Komplex $[\text{Co(III)py}_2\text{trap}_{\text{asym}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$ im Festkörper

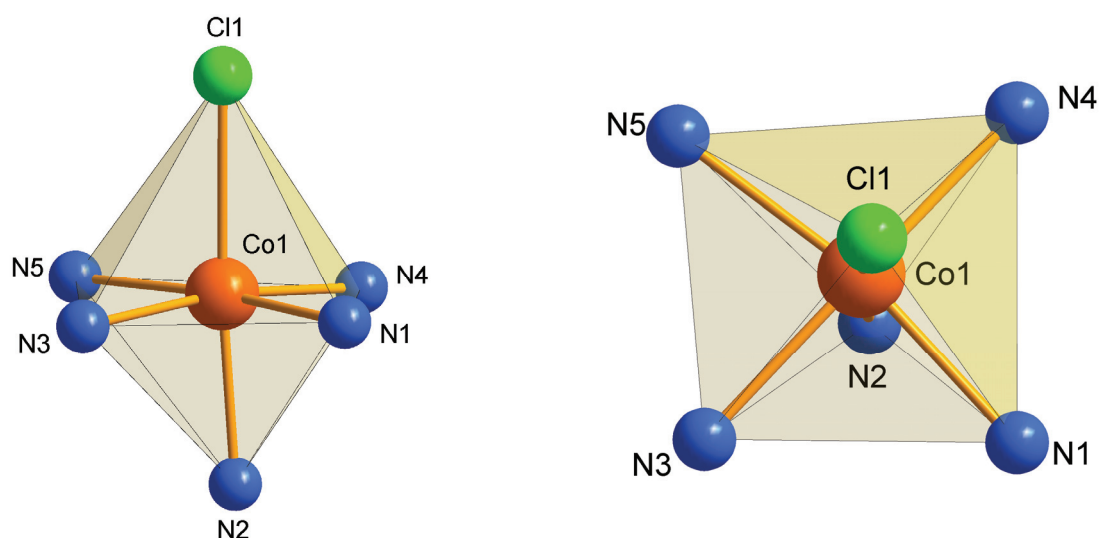
Die Darstellung der Kristalle erfolgte durch Umsetzung eines  $\text{py}_x\text{trap}$  Gemisches mit Kobalt(II)-Sulfat in wässriger Lösung bei  $\text{pH}=8$ . Die Oxidation des Zentralkations und die damit einhergehende Bildung des inerten Kobalt(III)-Komplexes erfolgte durch Einleiten von Sauerstoff in die Reaktionslösung. Die orangerote Lösung wurde durch Kationenaustauschchromatographie (DOWEX 50WX-2) von überschüssigem  $\text{Co}^{2+}$  befreit. Eluieren mit 3 mol/l HCl liefert eine orangerote Bande, welche zur Trockne eingengt wurde. Das (laut NMR vorliegende) Produktgemisch wurde einer SEPHADEX<sup>®</sup>-Trennung zugeführt und mit 0.02 und 0.05 mol/l Trinatriumcitratlösung eluiert. Die orangerote Hauptfraktion (0.05 mol/l Trinatriumcitrat) wurde zur Trockne eingengt und einer NMR-Untersuchung unterzogen. Aus dieser Lösung des Komplexes in  $\text{D}_2\text{O}$  (bei  $\text{pH}^*=1-2$ ) konnte nach Zugabe von  $\text{NaClO}_4$  innerhalb einiger Wochen orangerote Einkristalle erhalten werden, die einer röntgenographischen Strukturbestimmung zugeführt wurden.

Es handelt sich um den Kobalt(III)-Komplex des asymmetrisch alkylierten  $\text{py}_2\text{trap}$  Derivates  $[\text{py}_2\text{trap}_{\text{asym}}]$ , welcher in Abb. 59 dargestellt ist.



**Abb. 59** ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von  $[\text{Co(III)py}_2\text{trap}_{\text{asym}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die abgebildeten Wasserstoffe sind mit willkürlich festgelegtem Radius vorgegeben. Die Perchloratanionen wurden nicht dargestellt.

Das Molekül kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Perchloratanionen zum Ladungsausgleich. Das Kobalt(III)-Zentralkation wird oktaedrisch von allen fünf Donorstickstoffatomen des Liganden gebunden, die sechste Koordinationsstelle wird durch ein Chloridanion besetzt. Das Triaminopropangrundgerüst bindet hierbei facial mit seinen zwei sekundären und einer primären Aminofunktion an das Zentralkation, die beiden Pyridylstickstoffe bilden mit dem koordinierenden Chloridanion die zweite Dreiecksfläche der facialen Koordinationsgeometrie. Der Metallkomplex wird durch Ausbildung von vier Chelatfünfringen stabilisiert.



**Abb. 60** Darstellung des Koordinationsmodus des  $[\text{Co(III)py}_2\text{trap}_{\text{asyml}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$  zur Verdeutlichung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie um ein Kobalt(III)-Zentrum. Die Darstellung umfasst lediglich das Zentralkation und die unmittelbar gebundenen Atome.

In nachfolgender Tabelle 44 sind die Bindungslängen und -winkel des oktaedrischen Koordinationspolyeders um das Kobalt(III)-Zentralkation zusammengestellt.

**Tabelle 44** Übersicht der Bindungslängen und -winkel des oktaedrischen Koordinationspolyeders im  $[\text{Co(III)py}_2\text{trap}_{\text{asyml}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$ .

Bindung	Abstand [Å]	Differenz [Å] zum idealen Oktaeder <sup>[a]</sup>	Differenz [%] zum idealen Oktaeder <sup>[a]</sup>
Co1-N1	1.959(4)	-0.038	-1.9
Co1-N2	1.936(4)	-0.061	-3.1
Co1-N3	1.947(4)	-0.050	-2.5
Co1-N4	1.949(3)	-0.048	-2.4
Co1-N5	1.953(3)	-0.044	-2.2
Co1-Cl1	2.238(1)	+0.241	+12.1

**Tabelle 44 Fortsetzung**

Bindung	Winkel [°]	Differenz [°] zum idealen Oktaeder <sup>[a]</sup>	Differenz [%] zum idealen Oktaeder <sup>[a]</sup>
N1-Co1-N2	83.61(15)	+6.37	+7.1
N2-Co1-N3	87.11(15)	+2.90	+3.2
N3-Co1-N5	84.28(14)	+5.72	+6.4
N1-Co1-N4	94.49(14)	-4.47	-5.0
N4-Co1-Cl1	95.78(10)	-5.77	-6.4
N5-Co1-Cl1	92.36(10)	-2.36	-2.6
N2-Co1-Cl1	173.54(11)	+6.46	+3.7

<sup>[a]</sup> Die mittlere Bindungslänge im idealen Oktaeder wurde so definiert, dass alle experimentell bestimmten Bindungslängen gemittelt wurden, da in einem idealen Oktaeder alle Bindungslängen und –winkel identisch sind. Im vorliegenden Fall wäre die mittlere, ideale Bindungslänge 1.997 Å, der ideale Bindungswinkel 90° bzw. 180° (N2-Co1-Cl1).

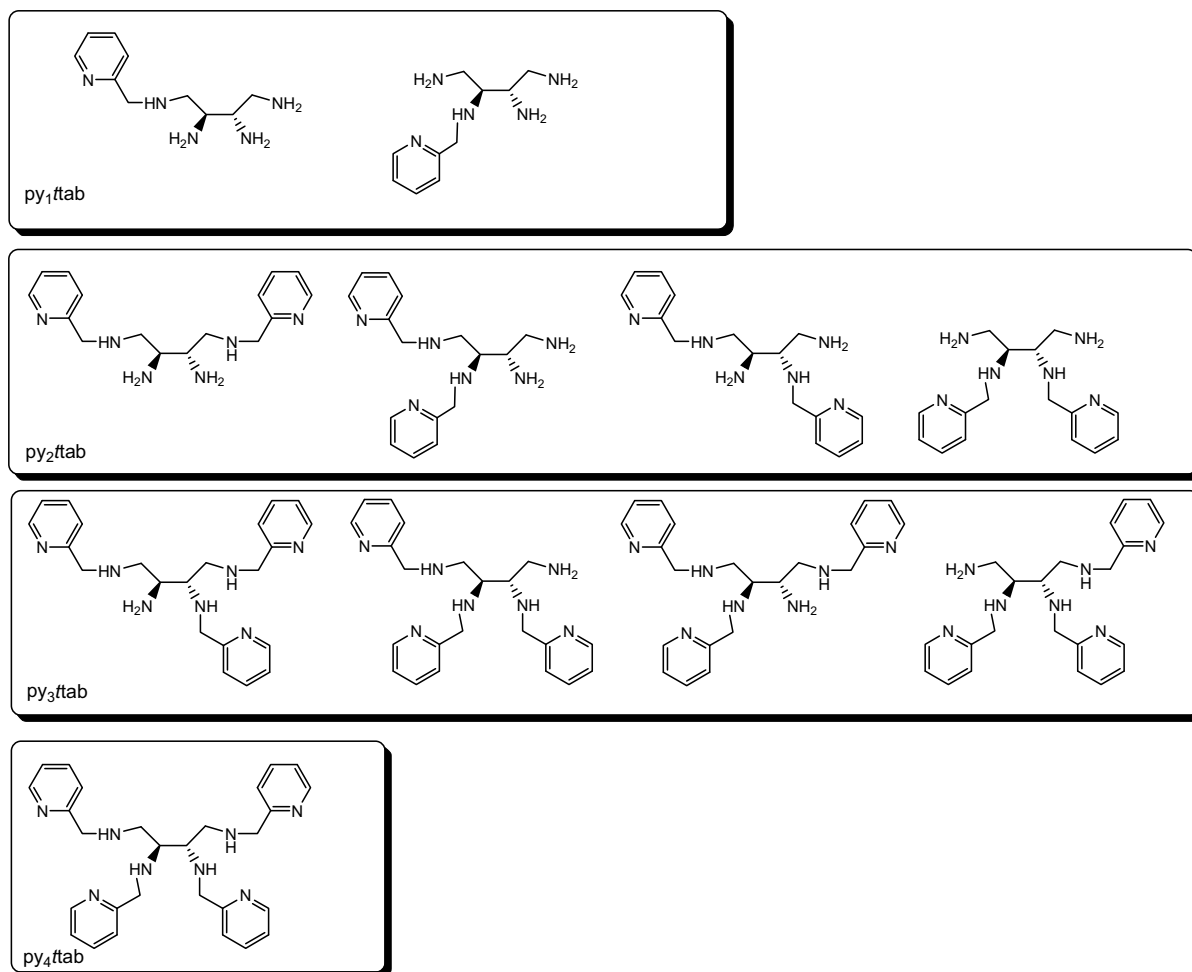
Wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist liegt die Abweichung zum idealen Oktaeder lediglich zwischen -2.6 und +7.1%, wobei die größte Abweichung durch die axiale Bindung zum Chloridanion bestimmt wird.

Alle weiteren Bindungslängen und -winkel des Ligandgrundgerüsts liegen im erwarteten Bereich und werden an dieser Stelle nicht weiter expliziert diskutiert.

Intermolekulare Wechselwirkungen konnten nicht beobachtet werden.

### 3.2.2 Pyridylderivate des 1,2S,3S,4-Tetraaminobutans - Synthese und Charakterisierung

Durch Umsetzung des 1,2S,3S,4-Tetraaminobutans mit einem Überschuss an Pyridin-2-carbaldehyd in wasserfreiem Methanol erhält man eine orangefarbene Lösung der unterschiedlich hoch derivatisierten Iminintermediate, welche nach mehrstündigem Rühren durch Zugabe von Natriumborhydrid zu den korrespondierenden Pyridylderivaten des  $\beta$ ab reduziert wurden. Da sich die Anzahl der möglichen Reaktionsprodukte der Derivatisierung des 1,2S,3S,4-Tetraaminobutans im Vergleich zu den Derivaten des 1,2,3-Triamiopropans drastisch erhöht, gestaltete sich die Auftrennung entsprechend umfangreicher. Auch hier wurde eine kombinierte Methode aus Kationenaustausch- (DOWEX 50W-X2) und Größenausschlusschromatographie (SEPHADEX<sup>®</sup> C25) gewählt. Die einzelnen Derivate konnten über ihre Kupfer(II)-Komplexe durch eluieren mit Trinatriumcitratlösung steigender Konzentration aufgetrennt werden. Die Trennungsstrecke erforderte eine Säulenlänge von mehr als zwei Metern um die Einzelfractionen zu separieren. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog zu den Derivatisierungsreaktionen mit trap. Bedingt durch enorme Säulenlänge war eine sehr lange Trennungsdauer von mehreren Tagen erforderlich, außerdem fallen bedingt durch die Bandenverbreiterung im Zuge der Trennung voluminöse Fractionen mit hohem Fremdsalzgehalt an, welche wiederum entsalzt werden mussten.



**Abb. 61** Übersicht der möglichen Konstitutionsisomere bei der Synthese von py<sub>x</sub>ftab. Die möglichen tautomeren Formen sind nicht mitberücksichtigt.

In obiger Abb. 61 sind die 13 möglichen Konstitutionsisomere der verschiedenen py<sub>x</sub>ftab Derivate dargestellt. Die möglichen vom jeweiligen pH-Wert abhängigen tautomeren Formen wurden nicht mitberücksichtigt.

Die einfach alkylierten Derivate wurden in keiner Fraktion nachgewiesen, von den zweifach alkylierten Derivaten konnte lediglich das symmetrisch an den peripheren Stickstoffatomen alkylierte py<sub>2</sub>ftab eindeutig mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie charakterisiert (<sup>13</sup>C<sup>1</sup>H-Cosy, <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H-Cosy) werden. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen aus den Derivatisierungsreaktionen mit Salicylaldehyd (siehe Kapitel 3.1.2.3). Die dreifach- und vierfachalkylierten Derivate konnten nicht eindeutig identifiziert werden.

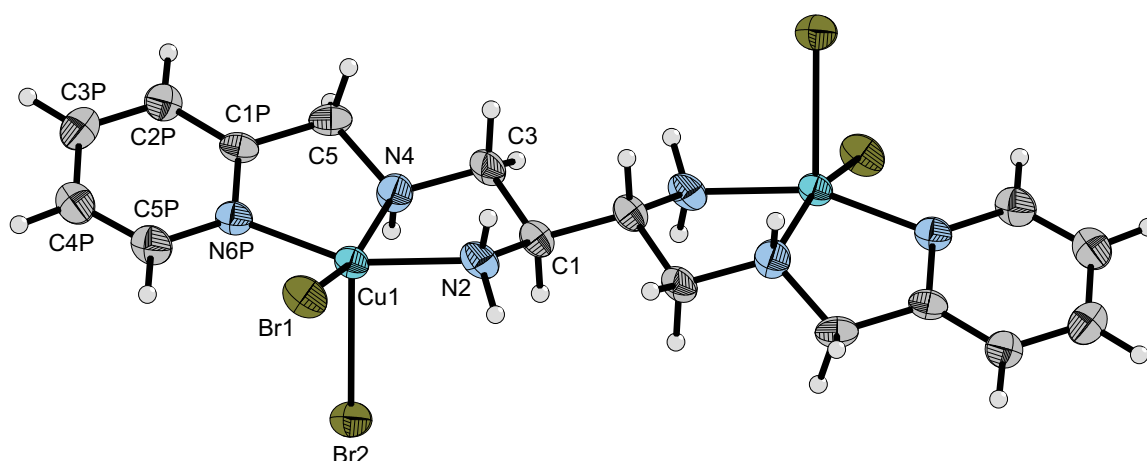
Die Variation des Metallkations zur Verbesserung der Trenneffizienz (Nickel(II) analog zur Trennung von py<sub>x</sub>trap) blieb ebenso erfolglos wie der Versuch über inerte Kobalt(III)-Komplexe eine optimierte Auftrennung des Produktgemisches zu erlangen.

### 3.2.3 Pyridylderivate des 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutans - Synthese und Charakterisierung

Die Derivatisierung 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutans verlief analog der des 1,2*S*,3*S*,4-Tetraaminobutans. Die Trennung erfolgte ebenfalls über die Methode der kombinierten Kationenaustausch-, Größenausschlusschromatographie der Kupfer(II)-Komplexe des Produktgemisches. Die Trennung konnte auf einer SEPHADEX<sup>®</sup> Säule durchgeführt werden. Auch in diesem Fall war es nur möglich ein Derivat, das symmetrisch alkylierte py<sub>2</sub>etab als Einzelkomponente abzutrennen. Die Charakterisierung des stark hygroskopischen Produktes erfolgte durch NMR-Spektroskopie.

#### 3.2.3.1 Der Komplex [Cu<sub>2</sub>py<sub>2</sub>etabBr<sub>4</sub>] im Festkörper

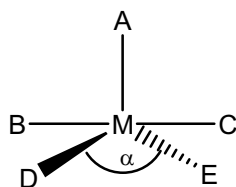
Durch langsames Verdunsten einer wässrigen Lösung des symmetrisch zweifachalkylierten Liganden py<sub>2</sub>etab mit Kupfer(II)-Bromid, konnten nach wenigen Tagen blaue Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturbestimmung unterzogen wurden. Es handelt sich um den in folgender Abb. 62 dargestellten Komplex [Cu<sub>2</sub>py<sub>2</sub>etabBr<sub>4</sub>].



**Abb. 62** ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von [Cu<sub>2</sub>py<sub>2</sub>etabBr<sub>4</sub>]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die abgebildeten Wasserstoffe sind mit willkürlich festgelegtem Radius vorgegeben.

Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und besitzt ein Inversionszentrum. Die beiden Kupfer(II)-Kationen werden in einem pentagonalen Koordinationsmodus von drei Stickstoffdonoren (N2, N4 und N6P) und zwei Bromidanionen (Br1 und Br2) gebunden. Der Komplex ist somit formal ungeladen und kristallisiert ohne Gegenionen, mit zwei Molekülen Kristallwasser aus.

Die Koordination des Zentralkations durch fünf Donoren wirft die Frage nach der genauen Koordinationsgeometrie dieser Komplexierung auf, da zwei ideale Geometrien, die trigonale Bipyramide (TBP: trigonal bipyramid) oder die quadratische Pyramide (SP: square pyramid) möglich sind, wobei eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen bekannt sind, deren Koordinationspolyeder zwischen diesen beiden Formen liegen<sup>62</sup>. Eine Möglichkeit, den Übergang zwischen diesen beiden Geometrien zu beschreiben kann über einen systematischen Strukturparameter erfolgen. In einem fünffach koordinierten System (Abb. 63) spricht man von einer idealen quadratische Pyramide, der Symmetrie  $C_{4v}$ , mit  $\alpha = \beta = 180^\circ$ , wobei A den axialen Liganden repräsentiert und  $\beta$  der größere der beiden basalen Winkel BMC ist<sup>63</sup>.

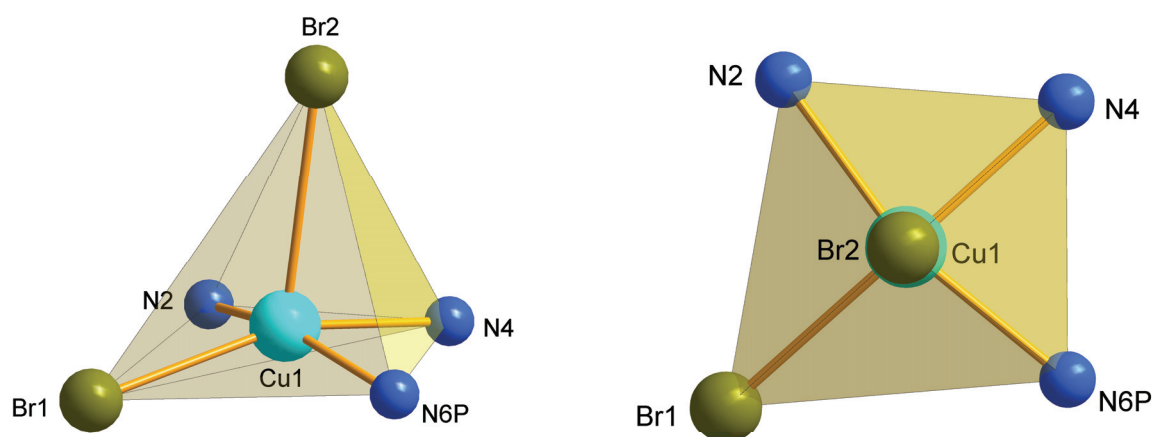


**Abb. 63** Schematische Darstellung einer Fünffachkoordination an einem Metallzentrum.

Die ideale trigonale Bipyramide bildet sich aus, wenn  $\alpha = 120^\circ$  erreicht und die Achse BMC zur Hauptachse wird. In einer großen Anzahl quadratisch pyramidalen Komplexe liegt das Metallzentralkation über der BDCE-Ebene (in Richtung des axialen Liganden A), so dass  $\alpha = \beta < 180^\circ$  gilt<sup>64</sup>. Der Winkel  $(\beta - \alpha)$  charakterisiert somit ein bestimmtes Koordinationspolyeder. Für  $(\beta - \alpha) = 0^\circ$  erhält man die ideale quadratische Pyramide mit  $C_{4v}$ -Symmetrie, der Fall  $(\beta - \alpha) = 60^\circ$  repräsentiert die ideale trigonale Bipyramide mit  $D_{3h}$ -Symmetrie. Durch Definition eines Geometrieparameters  $\tau = (\beta - \alpha)/60$  kann der Grad angegeben werden, wie weit sich eine fünffach koordinierte Struktur von der quadratischen Pyramide zur trigonalen Bipyramide hin entfernt. Für eine perfekte tetragonale  $C_{4v}$ -Symmetrie wird  $\tau$  gleich Null, während die ideale trigonale  $D_{3h}$ -Symmetrie zu  $\tau = 1$  führt.



Die Koordinationsgeometrie des  $[\text{Cu}_2\text{py}_2\text{etabBr}_4]$  ist in nachfolgender Abb. 64 dargestellt. In diesem Molekül besetzt das Bromidanion  $\text{Br}_2$  die axiale Position, der Winkel  $\alpha$  ( $\text{N}_2\text{-Cu}_1\text{-N}_6\text{P}$ ) beträgt  $159.0^\circ$ , während  $\beta$  ( $\text{N}_4\text{-Cu}_1\text{-Br}_1$ )  $161.2^\circ$  groß ist. Somit erhält man für  $\tau = (161.2^\circ - 159.0^\circ)/60$  einen Wert von 0.04 was sehr nahe an Null liegt und damit einer  $\text{C}_{4v}$  Symmetrie zugeordnet werden kann. Das Koordinationspolyeder kann als leicht verzerrte quadratische Pyramide beschrieben werden.



**Abb. 64** Darstellung des Koordinationsmodus des  $[\text{Cu}_2\text{py}_2\text{etabBr}_4]$  zur Verdeutlichung der leicht verzerrten  $\text{C}_{4v}$  Koordinationsgeometrie um ein Kupfer(II)-Zentrum. Die Darstellung umfasst lediglich das Zentralkation und die unmittelbar gebundenen Stickstoffdonoren, respektive die koordinierenden Bromidanionen.

Die Verzerrung liegt in der größeren Raumbeanspruchung der Bromidanionen und der damit einhergehenden Vergrößerung der Bindungslängen, respektive der Aufweitung der Bindungswinkel begründet (siehe Tabelle 45). Das Kupferzentration ist mit  $0.339 \text{ \AA}$  nur leicht aus der Basisebene ( $\text{N}_2\text{-N}_4\text{-N}_6\text{P-Br}_1$ ) in Richtung des  $\text{Br}_2$  Bromidanions angehoben. Das Kupfer(II)-Zentralkation wird durch die Ausbildung zweier Chelatfünfringe stabilisiert.

**Tabelle 45** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von  $[\text{Cu}_2\text{py}_2\text{etabBr}_4]$ .

Bindung	Bindungsabstand [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Cu1-Br1	2.4317(12)	Br1-Cu1-Br2	109.03(5)
Cu1-Br2	2.8100(13)	N6P-Cu1-Br2	96.26(17)
Cu1-N2	1.994(6)	N4-Cu1-Br2	89.74(19)
Cu1-N4	2.052(6)	N2-Cu1-Br2	99.26(17)
Cu1-N6P	1.993(6)	N6P-Cu1-N2	159.0(2)
C1-N2	1.494(8)	N4-Cu1-Br1	161.2(2)
C3-N4	1.462(1)	N2-C1-C1'	113.7(7)
N4-C5	1.481(9)	N2-C1-C3	106.9(5)
C5-C1P	1.491(1)	N4-C3-C1	109.9(5)
C1P-N6P	1.348(8)	C3-N4-C5	116.6(6)
C1P-C2P	1.387(1)	N4-C5-C1P	110.9(5)
C5P-N6P	1.374(9)	C4P-C5P-N6P	122.1(7)

Intermolekulare Wechselwirkungen konnten nicht beobachtet werden.

### 3.2.4 Zusammenfassung

Die Einführung von Pyridylresten durch Alkylierung mit Pyridin-2-carbaldehyd verlief wie zuvor beschrieben deutlich schwieriger als im Falle der Salicylanaloga. Die Reduktion der Iminintermediate mit anschließender Hydrolyse der nichtreduzierten Iminfunktionen führt immer zu einem Produktgemisch, welches unter hohem Aufwand getrennt wurde, wobei lediglich wenige definierte Pyridinderivate isoliert und charakterisiert werden konnten.

Die Löslichkeit der Pyridinderivate in Wasser ist über den gesamten pH-Bereich sehr gut. Es wurden keine Löslichkeitslücken festgestellt. Durch die aufwendigen Reinigungsschritte, welche durch enorme Produktverluste gekennzeichnet waren, wurden nur sehr geringe Produktmengen erhalten, so dass eine eingehende Untersuchung des Verhaltens in Lösung nicht möglich war. Durch die erhaltenen Festkörperstrukturen konnte jedoch das erwartete Koordinationsverhalten des durch die Pyridylreste erweiterten Donorsatzes gezeigt werden.

### 3.3 Gleichgewichte in Lösung

Das komplexchemische Verhalten der derivatisierten, linearen, primären Polyamine wurde durch titrimetrische Messverfahren genauer untersucht. Die Titrationsen wurden im Falle der Salicylderivate bedingt durch die mäßige bis schlechte Löslichkeit in Wasser im partiell wässrigen Medium DMSO/Wasser durchgeführt.

#### Titrationen in partiell wässrigen Lösemitteln

Da die Salicylderivate im Allgemeinen eine recht geringe Löslichkeit in Wasser besitzen, wurden die Titrationsexperimente in partiell wässrigen Lösemitteln durchgeführt. Man bedient sich häufig gemischtwässriger Lösemittel in denen alle Komponenten eine gute Löslichkeit aufweisen. Ein solches Lösemittel sollte folgende Charakteristika erfüllen:

- Vollständige Mischbarkeit mit Wasser (ohne Mischungslücke).
- Chemische Resistenz des Lösemittels über den gesamten pH-Bereich.
- Niedriger Dampfdruck.
- Hohe Dielektrizitätskonstante.
- Geringe Eigenabsorption im UV/Vis-Bereich (Zum Einsatz als Lösemittel in spektrophotometrischer Messungen.)
- Gute Löslichkeit der zu untersuchenden Komponenten im entsprechenden Lösemittel.

Zu den verbreitetsten nicht wässrigen Lösemitteln zählen Acetonitril, Ethanol, Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Dioxan oder Tetrahydrofuran (THF). Im Hinblick auf die geforderten Bedingungen und den bereits gesammelten Erfahrungen in der Arbeitsgruppe, fiel die Wahl auf das System DMSO/Wasser. Dieses wurde bereits von *U. Heinz*<sup>65</sup>, *S. Stucky*<sup>66</sup> und *T. Riebold*<sup>38</sup> erfolgreich zur Bestimmung von Gleichgewichten in Lösung eingesetzt.

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Titrationsen in partiell wässrigen Lösemitteln wurden in einem DMSO/Wasser Gemisch mit einem Molenbruch von  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  durchgeführt. Die Vorschrift, um eine solche Titrationslösung zu erstellen, findet sich im Experimentellen Teil (siehe Kapitel 4.1.6). Dimethylsulfoxid bietet gewisse Vor- und Nachteile gegenüber anderen Lösemitteln die hier kurz erläutert werden sollen. Der niedrige Dampfdruck (0.60 Torr bei

T=298 K) sorgt für eine konstante Zusammensetzung der Lösung während des Titrationsexperimentes. Die vollständige Mischbarkeit mit Wasser ohne Mischungslücke erlaubt die Herstellung jeder beliebigen Zusammensetzung. Die hohe Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r = 48.9$  bei  $T = 298$  K) sowie die Eignung von DMSO für spektrophotometrische Messungen im Bereich von 350 bis 900 nm<sup>67,68,69</sup> vervollständigen die geforderten Charakteristika. Negativ hingegen ist der hohe Siedepunkt von 189°C der eine Rückgewinnung des eingesetzten Liganden nahezu unmöglich macht sowie die starke Volumenkontraktion beim Ansetzen der Lösungen die eine lange Äquilibrierzeit (ca. 24 h) bis zur Volumenkonstanz erfordert.

Eine weitere interessante Eigenschaft des Dimethylsulfoxids ist seine unterschiedlich gute Solvatation von Anionen und Kationen, die gesondert beachtet werden muss. DMSO ist ein schwach anionensolvatisierendes Lösemittel, welches die Acidität eines Moleküls herabsetzt, wenn bei der Deprotonierung ein Anion entsteht, hierbei werden große Anionen stärker stabilisiert als kleine. Auf der anderen Seite ist Dimethylsulfoxid als starker Elektronendonator in der Lage Protonen sehr gut zu solvatisieren, was die Bildung protonierter Moleküle erschwert, somit die Acidität erhöht. Diese Effekte treten ebenfalls in DMSO/Wasser Mischungen auf, was bereits am  $pK_W$ -Wert einer DMSO/Wasser Mischung vom Molenbruch  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  (Inertelektrolytkonzentration  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l) von 15.59(2)<sup>37</sup> erkennbar ist. Vergleicht man diesen Wert mit dem  $pK_W$  für reines Wasser von 13.78(1) ( $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l) erkennt man die Zurückdrängung der Autoprotolyse und das weniger Moleküle dissoziiert vorliegen. Man beobachtet das sich die beiden Effekte nicht gegeneinander aufheben, sondern der Effekt der steigenden Basizität überwiegt, so dass oft höhere  $pK_S$ -Werte<sup>70</sup> im Vergleich zum rein wässrigen Medium beobachtet werden.

## Die Salicylderivate in Lösung

Eine Auswahl der reduzierten Salicylderivate des trap, etab und ftab wurden eingehend in Lösung untersucht. Das isolierte N,N,N-Tris[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2,3-Triamino-propan [sal<sub>3</sub>trap-IMIN] konnte bedingt durch seine Hydrolyseempfindlichkeit nicht näher in Titrationsexperimenten untersucht werden, da die Hydrolyse der Iminbindungen bereits ab einen pH von etwa 4 beginnt. Die Protonierungskonstanten, sowie die Bruttobildungskonstanten mit ausgewählten Übergangsmetallen wurden bestimmt. Die potentiometrischen Titrationsen erfolgten alkalimetrisch in einem partiell wässrigen DMSO/Wasser Medium mit einem Molenbruch von  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  und einer 0.1 molaren KCl Inertsalzzugabe. Eine Ausnahme bildet hierbei der Ligand sal<sub>2</sub>trap, der aufgrund seiner sehr guten Wasserlöslichkeit über den gesamten pH-Bereich, in rein wässriger Lösung untersucht

wurde. Die Einstellung des Gleichgewichtes wurde jeweils durch acidimetrische Rücktitrationen überprüft.

Um die erhaltenen Gleichgewichtskonstanten der verschiedenen Liganden untereinander direkt vergleichen zu können, wurde ein einheitliches Teilchenmodell definiert. Dieses Modell geht von einem ladungsneutralen Grundteilchen  $[L]$  aus. Die Anzahl  $x$  an protonierbaren Aminofunktionen eines Liganden führt somit zu den positiv geladenen Makrospezies  $[H_xL]^{x+}$ , die Anzahl  $y$  an deprotonierbaren Salicyl-OH-Funktionen bildet die negativ geladenen Makrospezies  $[LH_y]^{y-}$ . Zwitterionische Strukturen verringern die Gesamtladung einer Makrospezies.

Diese Definition erlaubt einen direkten Vergleich der experimentell erhaltenen Stabilitätskonstanten der verschiedenen Salicylderivate der linearen, primären Polyamine.

### 3.3.1.1 Der Ligand N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>2</sub>trap] in Lösung

Das symmetrisch zweifachalkylierte Derivat des Triaminopropan wurde durch selektive Reduktion des Imins mit Triacetoxyborhydrid in THF dargestellt. Nach Aufreinigung und Charakterisierung wurden zuerst die pK<sub>S</sub>-Werte, anschließend die Bruttostabilitätskonstanten mit Kupfer(II) in wässriger Lösung bestimmt.

**Tabelle 46** pK<sub>S</sub> Werte und Daten einer ausgewählten Titration von sal<sub>2</sub>trap bei T=298 K in Wasser, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

pK <sub>S</sub> sal <sub>2</sub> trap	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	1.0 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	101
pH-Bereich	2.8 - 11.2
Mischzeit	90 s
pK <sub>S1</sub> <sup>[b]</sup>	2.85(4)
pK <sub>S2</sub>	7.11(2)
pK <sub>S3</sub>	8.73(2)
pK <sub>S4</sub>	9.99(2)
pK <sub>S5</sub>	11.52(4)
σ <sup>[c]</sup>	0.85456

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

<sup>[b]</sup> für H<sub>x</sub>L gilt: pK<sub>S<sub>i</sub></sub> = - log K<sub>S<sub>i</sub></sub>;  $K_{S_i} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

**Tabelle 47** Mittelwerte der  $pK_S$ -Werte aus 6 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden  $sal_2trap$  in Wasser bei  $T=298$  K,  $I=0.1$  mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$pK_S$ $sal_2trap$	
$pK_{S1}$ <sup>[b]</sup>	2.7(1)
$pK_{S2}$	7.06(8)
$pK_{S3}$	8.71(4)
$pK_{S4}$	9.96(6)
$pK_{S5}$	11.8(1)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \text{für } H_xL \text{ gilt: } pK_{Si} = -\log K_{Si}; K_{Si} = \frac{[H_{x-iL}] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-iL}]}$$

Ein direkter Vergleich der  $pK_S$ -Werte des  $sal_2trap$  mit denen des 1,2,3-Triaminopropan Grundkörpers ist in Tabelle 48 zusammengestellt.

**Tabelle 48** Vergleich der  $pK_S$ -Werte von  $trap$ <sup>[a]</sup> mit  $sal_2trap$ , bei  $T=298$  K und  $I_{KCl}=0.1$  mol/l.

$pK_S$ -Wert	$trap$	Zuordnung	$sal_2trap$	Zuordnung <sup>[b]</sup>	Differenz $\Delta$
$pK_{S1}$	3.66	$N_i$ -H	2.7	$N_i$ -H	-0.96
$pK_{S2}$	7.90	$N_p$ -H	7.06	$O_p$ -H	
$pK_{S3}$	9.55	$N_p$ -H	8.71	$N_p$ -H	0.81
$pK_{S4}$	-		9.96	$O_p$ -H <sup>[c]</sup>	-
$pK_{S5}$	-		11.8	$N_p$ -H <sup>[c]</sup>	2.25

<sup>[a]</sup> Die  $pK_S$ -Werte für 1,2,3-Triaminopropan wurden der NIST Datenbank<sup>37</sup> entnommen.

<sup>[b]</sup> Die Zuordnung der  $pK_S$ -Werte erfolgte analog zu dem für  $sal_3trap$  aufgestellten Deprotonierungsschema (siehe Kapitel 3.3.1.2). Die Zuordnung für das  $trap$  System wurde von A. Zimmer<sup>17</sup> bestimmt.  $N_i$  bezeichnet das zentrale Stickstoffatom,  $N_p$  die peripheren Stickstoffatome des  $trap$  Rückgrates.

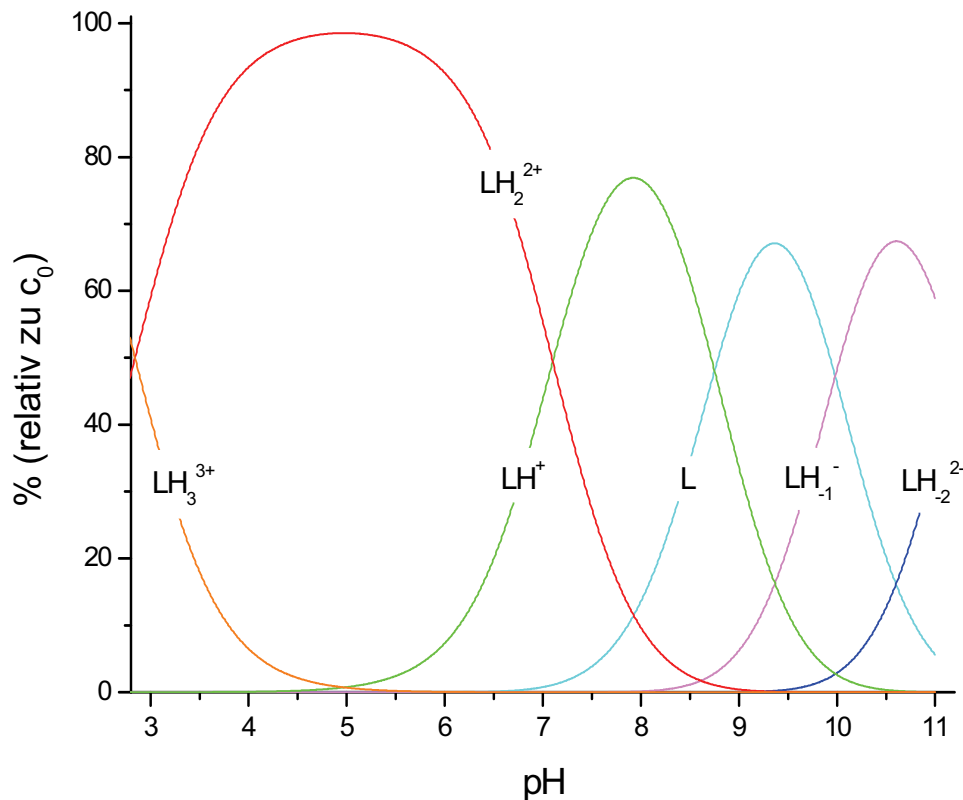
<sup>[c]</sup> Vermutete Zuordnung der letzten beiden  $pK_S$ -Werte aus MM Berechnungen.

Die Derivatisierung führt zu einer deutlichen Erniedrigung des ersten  $pK_S$ -Wertes, d. h. eine Erniedrigung der Basizität der zentralen Aminofunktion  $N_i$  um 0.96 pK-Einheiten. Die peripheren Aminofunktionen  $N_p$  erfahren erwartungsgemäß eine Erhöhung der Basizität um 0.81 respektive 2.25 pK-Einheiten, bedingt durch die Transformation der primären in sekundäre Aminofunktionen<sup>[12]</sup>. Die beiden letzten  $pK_S$ -Werte können nicht direkt zugeordnet werden, da sie recht dicht zusammenliegen und auch im zugrundeliegenden  $sal_3trap$  System

<sup>[12]</sup> Sekundäre aliphatische Amine sind stärkere Basen als primäre und tertiäre aliphatische Amine mit  $pK_B$ -Werten zwischen 3 und 4.

nicht eindeutig zugewiesen werden konnten (siehe Kapitel 3.3.1.2). Das hier postulierte Schema stützt sich auf Molecular Modeling Experimente mit den theoretisch möglichen Mikrospesies.

In Abb. 65 ist die Teilchenverteilung des freien Liganden  $\text{sal}_2\text{trap}$  über einen pH Bereich von 2.8 bis 11.2 dargestellt.



**Abb. 65** Teilchenverteilung  $\text{pK}_s$   $\text{sal}_2\text{trap}$  freier Ligand in Wasser  $\text{pH}=2.8-11.2$ ,  $c_L=1.0 \text{ mmol/l}$ ,  $I_{\text{KCl}}=0.1 \text{ mol/l}$ ,  $T=298 \text{ K}$ .

Zu Beginn der Titration liegt die dreifach protonierte Spezies  $[\text{LH}_3]^{3+}$  zu 53% vor. Die Deprotonierung führt zur  $[\text{LH}_2]^{2+}$  Spezies, die über einen pH Bereich von vier bis sechs die Teilchenverteilung dominiert. Der zweite Deprotonierungsschritt bildet die  $[\text{LH}]^+$  Spezies, die ihr Verteilungsmaximum von ca. 80% bei  $\text{pH}=8$  erreicht. Anschließende Deprotonierung, vermutlich an einer der beiden peripheren Aminofunktionen, führt zum freien Liganden  $[\text{L}]$ , der sein Maximum von 60% relativem Anteil bei  $\text{pH}=9.2$  durchläuft. Die folgenden Deprotonierungen führen über das  $[\text{LH}_{-1}]^-$  zum vollständig deprotonierten  $[\text{LH}_{-2}]^{2-}$  Teilchen.



## Metallkomplexe mit Kupfer(II)

Zur Untersuchung der Koordinationschemie wurden Titrations mit dem Übergangsmetall Kupfer(II) im Verhältnis Metall zu Ligand von 1:2 durchgeführt. Die Teilchenverteilung des Systems über einen pH-Bereich von 2.5 bis 7 ist in Abb. 66 dargestellt. Bedingt durch die Ausbildung schwerlöslicher Niederschläge ab pH=7 konnte die Komplexbildung bei pH-Werten über 7 leider nicht untersucht werden. Die Gleichgewichtseinstellung wurde durch acidimetrische Rücktitration überprüft.

In Tabelle 49 sind die Titrationsparameter und die ermittelten Bruttostabilitätskonstanten zusammengefasst.

**Tabelle 49** Bruttostabilitätskonstanten ( $\log \beta$ ) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{sal}_2\text{trap}$  in Wasser, M:L=1:2,  $c_M=0.5$  mmol/l,  $c_L=1.0$  mmol/l bei  $T=298$  K,  $I=0.1$  mol/l KCl mit Standard-Abweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>. Die Bruttoprotonierungskonstanten von  $\text{sal}_2\text{trap}$  wurden aus den in Tabelle 47 angegebenen  $\text{pK}_{\text{Si}}$  Werten errechnet.

$\text{Cu}^{2+} : \text{sal}_2\text{trap}$ (M:L=1:2)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Intertelektrolyt	0.1 mol/l KCl
$[\text{L}]_{\text{total}}$	2.0 mmol/l
$[\text{M}]_{\text{total}}$	1.0 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	101
pH-Bereich	2.5 – 7.0
Mischzeit	1000 s
$\log \beta_{111}$ <sup>[b]</sup>	15.50(3)
$\log \beta_{110}$	12.27(3)
$\log \beta_{11-1}$	6.60(4)
$\log \beta_{11-2}$	-0.73(5)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	1.45133

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$\beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

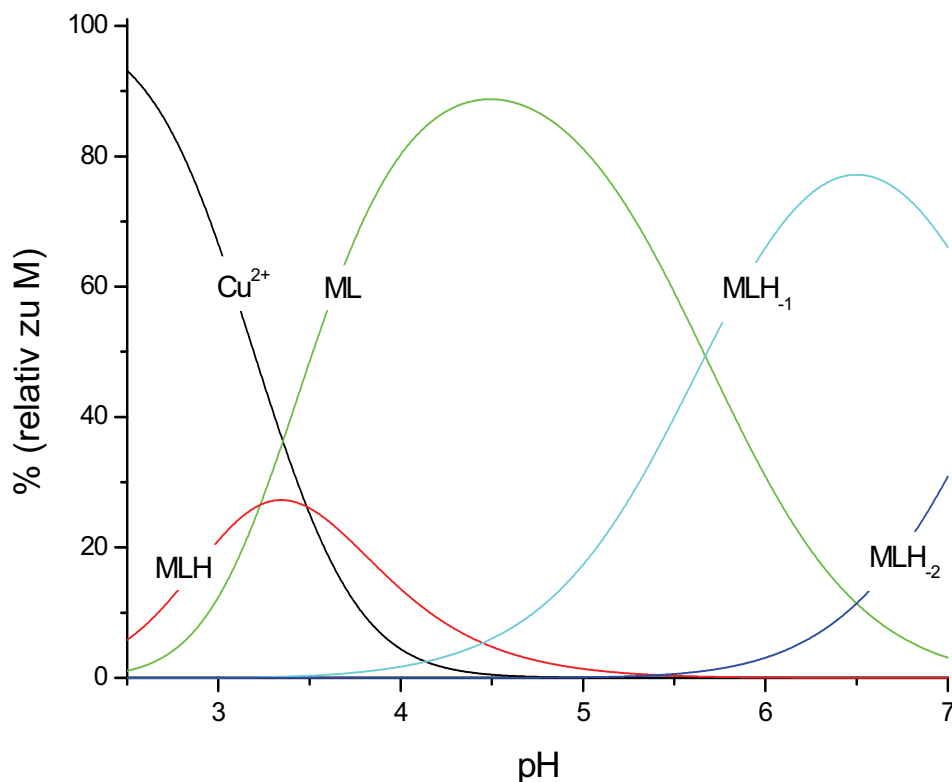
**Tabelle 50** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 4 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden  $\text{sal}_2\text{trap}$  mit Kupfer(II) in Wasser, M:L = 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$\text{Cu}^{2+} : \text{sal}_2\text{trap}$ (M:L=1:2)	
log $\beta_{111}$ <sup>[b]</sup>	15.5(6)
log $\beta_{110}$	12.3(3)
log $\beta_{11-1}$	6.60(5)
log $\beta_{11-2}$	-0.73(5)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

Nachfolgende Abb. 66 zeigt die errechnete Teilchenverteilung des Systems  $\text{sal}_2\text{trap}$  mit Kupfer(II) in Wasser über einen pH-Bereich von 2.5-7.0.

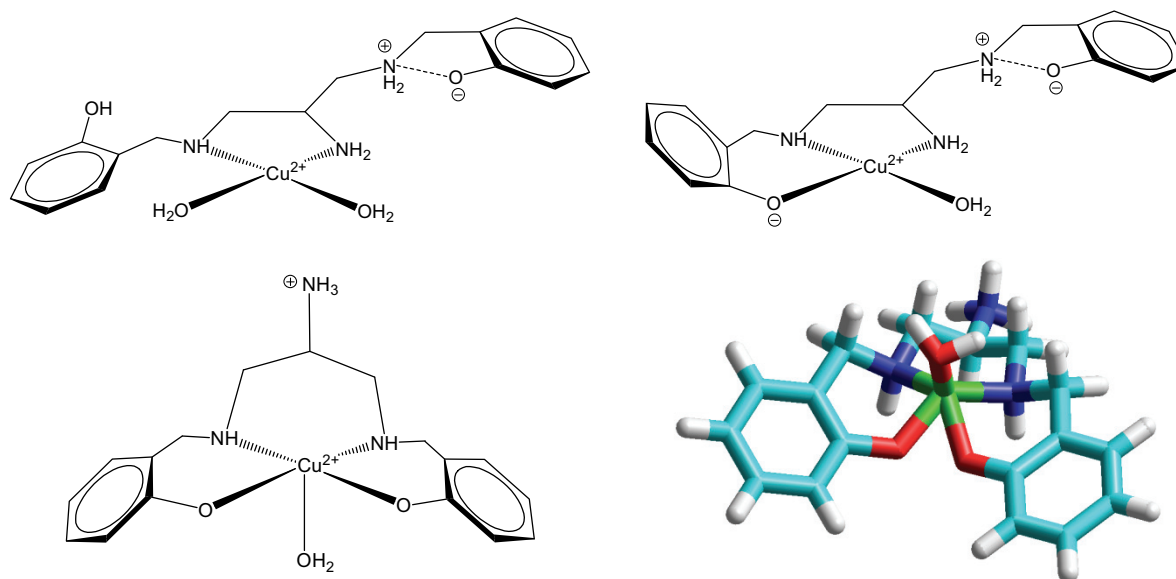


**Abb. 66** Teilchenverteilung  $\text{Cu}^{2+}:\text{sal}_2\text{trap}$  in Wasser, M:L=1:2, pH=2.5-7.0,  $c_L=2.0$  mmol/l,  $c_M=1.0$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l, T=298 K.

Zu Beginn der Titration liegt das freie Metall fast vollständig als Aquakomplex vor. Die Komplexbildung beginnt bereits unterhalb  $\text{pH}=2.5$  unter Ausbildung des dreifach positiv geladenen  $[\text{MLH}]^{3+}$  Teilchens, welches bei  $\text{pH}=3.4$  sein Verteilungsmaximum mit 26% relativem Anteil erreicht. Die Bildung der zweifach geladenen  $[\text{ML}]^{2+}$  Spezies beginnt ebenfalls unterhalb  $\text{pH}=2.5$  und stellt die dominierende Spezies der Teilchenverteilung über fast zwei  $\text{pH}$ -Einheiten. Sie erreicht ihr Maximum mit 90% Anteil bei  $\text{pH}=4.5$ . Die Deprotonierung des  $[\text{ML}]^{2+}$  Teilchens erfolgt ab einem  $\text{pH}$  von 3.5 unter Ausbildung des einfach positiv geladenen  $[\text{MLH}_{.1}]^+$  Komplexes, welcher bei  $\text{pH}=6.5$  mit 80% Anteil sein Maximum erreicht. Weitere Deprotonierung führt ab  $\text{pH}=5.5$  zur ungeladenen  $[\text{MLH}_{.2}]$  Spezies, welche am Ende der Titration bei  $\text{pH}=7$  zu etwa 30% gebildet ist. Das ladungsneutrale  $[\text{MLH}_{.2}]$  Teilchen könnte für die Niederschlagsbildung verantwortlich sein, eine Analyse (CHN) des gebildeten Feststoffes lieferte jedoch keine eindeutigen Ergebnisse.

Trotz des Metall zu Ligand Verhältnisses von 1:2 werden lediglich Mono-Spezies beobachtet. Dies liegt zum Einen in der Koordinationsgeometrie des Kupfer(II)-Zentralkations, welches ein *Jahn-Teller* verzerrtes oktaedrisches Ligandenfeld bevorzugt, zum Anderen in der Geometrie des Liganden selbst. Ein Strukturvorschlag für eine  $[\text{ML}]^{2+}$  Spezies und den daraus gebildeten  $[\text{MLH}_{.1}]^+$  Komplex ist in folgender Abb. 67 dargestellt. Die Koordination erfolgt im Falle des  $[\text{ML}]^{2+}$  Komplexes lediglich über zwei der drei Stickstoffdonoren des trap Gerüsts, die beiden freien Koordinationsstellen des Kupfer(II)-Zentrums werden von Lösemittelmolekülen besetzt. Die Deprotonierung an der peripheren Salicyl-OH-Funktion erfordert ein Eindrehen des Salicylringes zur Bindungsbildung am Kupferkation. Es resultiert ein über drei Donorfunktionen gebundener Metallkomplex, der nicht koordinierende periphere Arm des Liganden ist durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisiert.

Die Koordination an das Kupfer(II)-Kation kann über eine periphere und die zentrale Aminfunktion erfolgen, oder über zwei periphere Aminfunktionen und die daran gebundenen Salicylsauerstoffatome.



**Abb. 67** Strukturvorschläge für ein  $[ML]^{2+}$  Teilchen (links oben) und die durch Deprotonierung und Umlagerung gebildete  $[MLH_{.1}]^+$  Spezies (rechts oben). Sowie die vermutete Koordination der  $[MLH_{.1}]^+$  Spezies über zwei periphere Aminfunktionen als Strukturformel und als Darstellung aus MM Berechnungen mit einem quadratisch pyramidal koordinierenden Kupfer(II)-Kation.

Die hohe Anzahl an tautomeren Spezies, von denen nur wenige stabile Metallkomplexe ausbilden, kann auch als Ursache für die experimentell beobachtete ungewöhnlich langsame Gleichgewichtseinstellung angesehen werden. Trotz der schnellen Tautomerenumwandlung, Protonenübertragungen sind schnelle Reaktionen, sind nur einige Mikrospezies bedingt durch die Vororientierung der Donorfunktionalitäten in der Lage Metallkomplexe auszubilden. Eine eventuell erforderliche Umlagerung des Moleküls übt einen direkten Einfluss auf die Dauer der Gleichgewichtseinstellung aus, so dass nicht die Tautomerisierung selbst, sondern die Umlagerung des Moleküls zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird.

### 3.3.1.2 Der Ligand N,N,N-Tris(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>3</sub>trap] in Lösung

Das Verhalten des dreifach alkylierten Salicylderivates des 1,2,3-Triaminopropan wurde in Lösung untersucht. Die Titrations wurden im partiell wässrigen Medium DMSO/Wasser vom Molenbruch  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  durchgeführt, da die vollständige Löslichkeit des Liganden in Wasser nicht über den gesamten pH Bereich gegeben ist. Aus diesem Grund ist ein direkter Vergleich der ermittelten Stabilitätskonstanten mit denen des sal<sub>2</sub>trap nicht möglich. Grundlage für die Untersuchung der komplexbildenden Eigenschaften ist die Kenntnis der Protonierungskonstanten des freien Liganden, welche zuerst bestimmt wurden.

In nachfolgenden Tabellen sind die Titrationsdaten einer ausgewählten Titration und die Mittelwerte aus acht Einzelbestimmungen der Bestimmung der pK<sub>S</sub>-Werte zusammengestellt.

**Tabelle 51** pK<sub>S</sub> Werte und Daten einer ausgewählten Titration von sal<sub>3</sub>trap bei T=298 K in DMSO/Wasser ( $x_{\text{DMSO}}=0.2$ ), I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

pK <sub>S</sub> sal <sub>3</sub> trap	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	101
pH-Bereich	2.6 - 12.4
Mischzeit	180 s
pK <sub>S1</sub> <sup>[b]</sup>	2.43(1)
pK <sub>S2</sub>	6.37(3)
pK <sub>S3</sub>	8.50(3)
pK <sub>S4</sub>	10.86(4)
pK <sub>S5</sub>	11.72(6)
pK <sub>S6</sub>	12.42(2)
σ <sup>[c]</sup>	0.80663

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

<sup>[b]</sup> für H<sub>x</sub>L gilt: pK<sub>S<sub>i</sub></sub> = - log K<sub>S<sub>i</sub></sub>;  $K_{S_i} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$ ; <sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

**Tabelle 52** Mittelwerte der  $pK_S$ -Werte aus 8 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden  $sal_3trap$  in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO}=0.2$ ) bei  $T=298$  K,  $I=0.1$  mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$pK_S$ $sal_3trap$	
$pK_{S1}$ <sup>[b]</sup>	2.4(3)
$pK_{S2}$	6.4(1)
$pK_{S3}$	8.52(9)
$pK_{S4}$	10.83(9)
$pK_{S5}$	11.7(1)
$pK_{S6}$	12.3(2)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

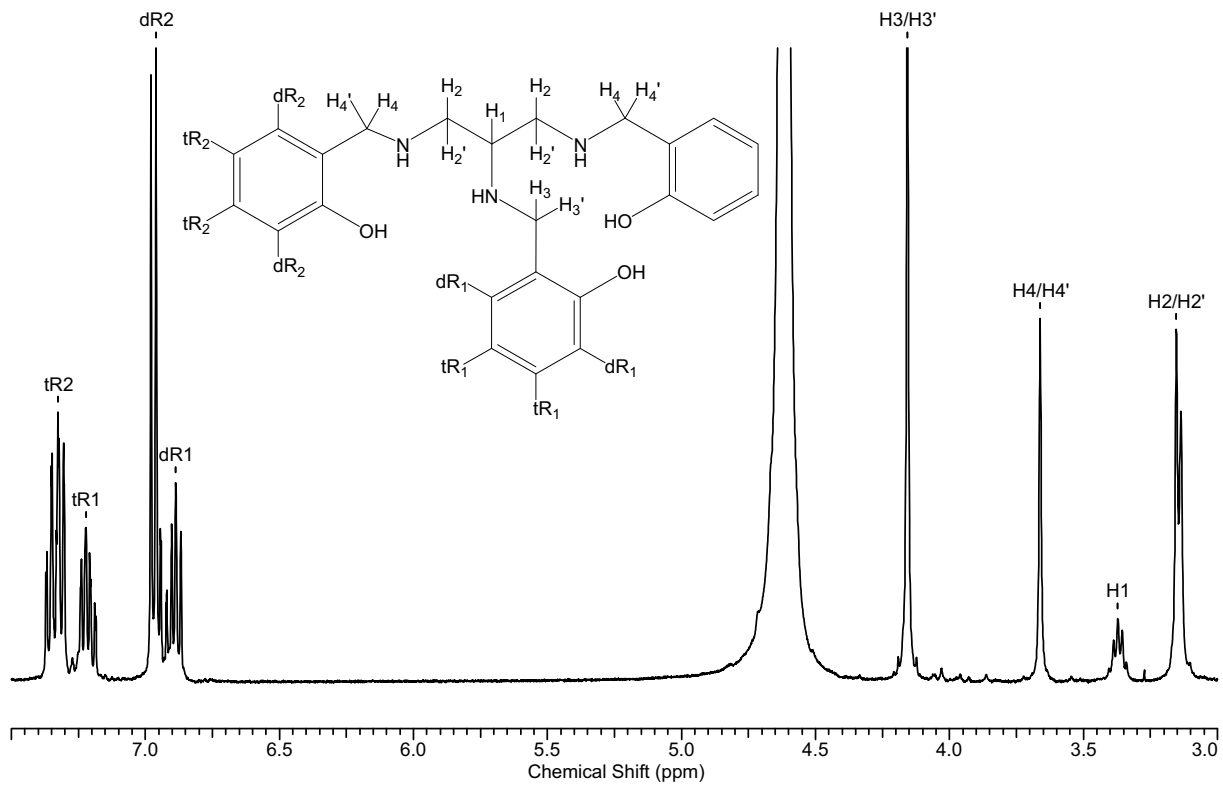
$$^{[b]} \text{für } H_xL \text{ gilt: } pK_{Si} = -\log K_{Si}; K_{Si} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$$

Um eine genauere Aussage über den Ort der einzelnen Deprotonierungen treffen zu können wurde eine  $^1H$ -NMR Titration mit dem Liganden  $sal_3trap$  durchgeführt. Die Experimente wurden in einem DMSO- $d_6$ /D $_2$ O Gemisch durchgeführt, die  $pH^*$ -Werte durch Zugabe von KOD, respektive DCI eingestellt. Die gemessenen  $pH^*$ -Werte wurden aus den Potentialen einer in einem partiell wässrigen Medium (DMSO/Wasser  $x_{DMSO}=0.2$ ) kalibrierten pH-Elektrode errechnet.

Deuterierte Lösemittel besitzen einen  $pD$ -Wert, welcher als  $pD = -\log[D^+]$  definiert ist. Die Konzentration an  $D^+$ -Kationen in Lösung kann mittels der Gleichung  $pD = pH^* + 0.4$  errechnet werden, wobei der  $pH^*$ -Wert der abgelesene Wert am pH-Meter ist<sup>71</sup>.

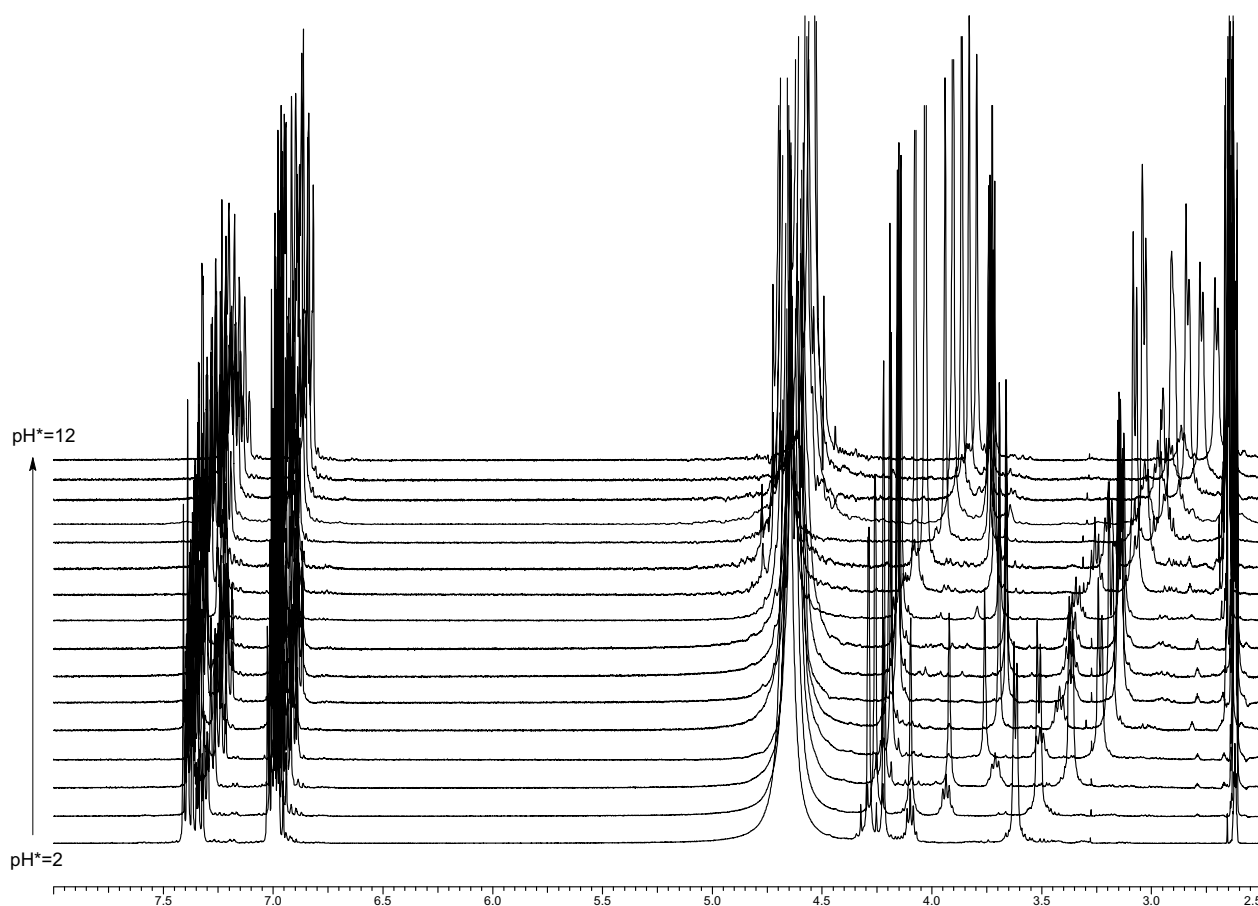
Bei  $^1H$ -NMR Titration werden Spektren bei verschiedenen  $pH^*$ -Werten aufgenommen. Ändert sich der Protonierungsgrad an einer sekundären Aminofunktion oder an einer Phenolgruppe, so ändert sich die chemische Umgebung benachbarter Atome und somit die Signallage der Protonen im Spektrum. Aus den so erhaltenen Resonanzen bei definierten  $pH^*$ -Werten können die  $pK_S$ -Werte des Liganden mit dem Programm NMR-Tit<sup>72</sup> ausgewertet werden. Hierbei gilt zu beachten, dass im Gegensatz zur Potentiometrie Isotopeneffekte auftreten können, nicht bei konstanter Temperatur von 25°C und ohne Zugabe von Inertsalz gearbeitet wird, was entsprechende Auswirkungen auf die erhaltenen individuellen Deprotonierungskonstanten hat. Die anschließende Zuordnung der  $pK_S$ -Werte zu einzelnen Donoratomen erfordert eine vorangestellte, vollständige Strukturaufklärung des Liganden in Lösung. Die besondere Sterik des  $sal_3trap$  mit  $C_3$ -Symmetrie erlaubt eine sehr gute Unterscheidung der peripheren Aminogruppen von der zentralen Aminofunktion. Gleiches gilt für die peripheren und den zentralen Salicylrest(e). Lediglich die Unterscheidung der peripheren Reste untereinander ist im  $^1H$ -NMR Spektrum des Liganden nicht möglich.

In Abb. 68 ist exemplarisch das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des freien Liganden in  $\text{DMSO-d}_6/\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pH}^*=5.71$  mit der entsprechenden Signalzuordnung dargestellt ( $\text{dR}_x$  = Dublett an Ring  $x$  und  $\text{tR}_x$  = Triplett an Ring  $x$  entsprechen hierbei den aromatischen Protonen der Salicylreste).



**Abb. 68**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von  $\text{H}_2\text{sal}_3\text{trap}$  in  $\text{DMSO-d}_6/\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pH}^*=5.71$  mit Signalzuordnung.

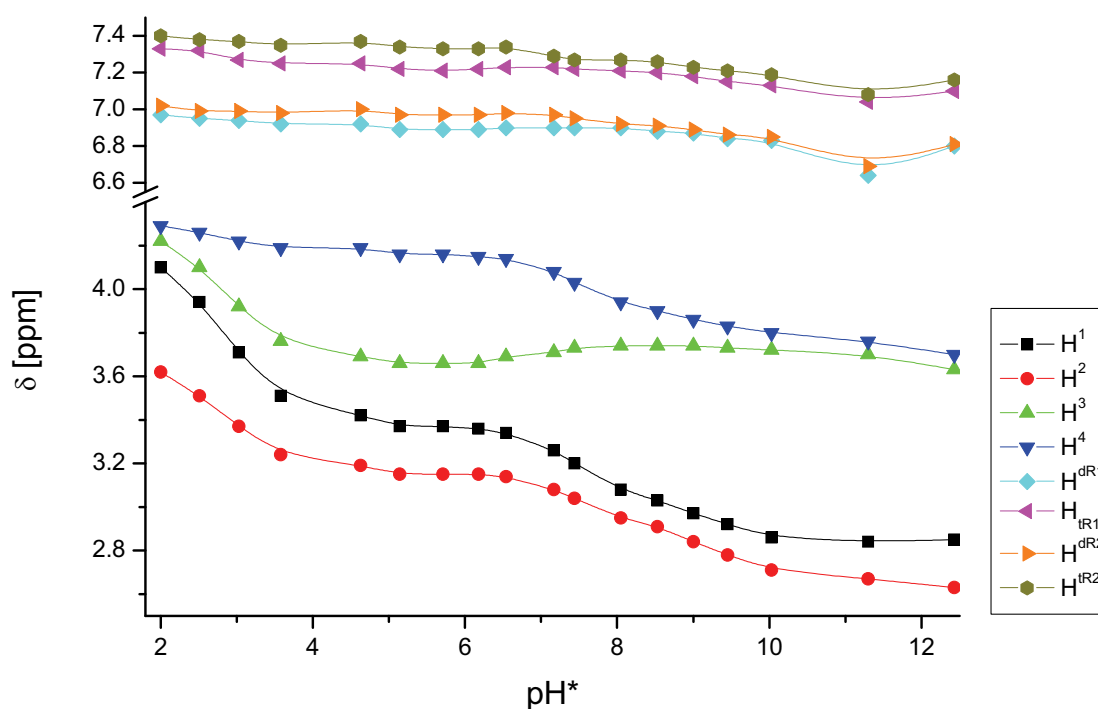
Aus einer Stammlösung des Liganden in  $\text{DMSO-d}_6/\text{D}_2\text{O}$  wurden 18 Proben erstellt, deren  $\text{pH}^*$ -Wert durch Zugabe von  $\text{DCl}$  bzw.  $\text{KOD}$  von 2.0 bis 12.4 eingestellt wurden. Nach kurzer Äquilibrierung wurden die Proben vermessen.



**Abb. 69** Ausschnitt der  $^1\text{H-NMR}$  Spektren der Titration von  $\text{H}_3\text{sal}_3\text{trap}$  in  $\text{DMSO-d}_6/\text{D}_2\text{O}$   $\text{pH}^*=2-12$ .

Obige Abbildung zeigt einen Ausschnitt der Einzelspektren über einen  $\text{pH}^*$  Bereich von 2-12. In dieser Darstellung ist der deutliche Resonanzshift der Aliphatenprotonen im Zuge der Deprotonierung des Liganden erkennbar, die Verschiebung der Resonanzen im Aromatenbereich ist weniger deutlich ausgeprägt. Eine Auftragung der Signalschwerpunkte der Einzelresonanzen gegen den  $\text{pH}^*$ -Wert zur Verdeutlichung der Änderung der chemischen Verschiebung ist in Abb. 70 dargestellt.





**Abb. 70** Chemische Verschiebung  $\delta$  der Signalschwerpunkte der Einzelresonanzen im Verlauf der NMR-Titration von  $H_3sal_3trap$ .

Die obige Abbildung der NMR Titration des Liganden  $H_3sal_3trap$  über einen  $pH^*$ -Bereich von 2.0-12.4 zeigt die Verschiebung der Signalschwerpunkte der acht Protonenresonanzen. Die stärksten Resonanzverschiebungen erfahren hierbei die Signale des 1,2,3-Triaminopropanrückgrates ( $H^1$ ,  $H^2$ ) sowie die verbrückenden Methylenprotonen ( $H^3$  und  $H^4$ ) mit  $\Delta\delta = 0.54$  bis  $1.25$  ppm ( $H^1$ ). Die Verschiebung der Aromatenprotonen ( $H^{dRx}$ ,  $H^{iRx}$ ) der Salicylreste ist dagegen mit  $\Delta\delta = 0.17$  bis  $0.24$  ppm erwartungsgemäß weniger stark ausgeprägt.

Zu Beginn der Titration erfahren die Protonen  $H^1$ ,  $H^2$  und  $H^3$  zwischen  $pH^*=2-4$  die stärkste Verschiebung, was mit der ersten Deprotonierung an der zentralen Ammoniumfunktion des trap Grundgerüsts erklärt werden kann. Diese Zuordnung wird durch Ergebnisse von Caravan und Orvig<sup>73</sup> an dem strukturverwandten Sulfonsäurederivat  $H_6TAPS$ <sup>[13]</sup>, sowie den Ergebnissen von Zimmer<sup>40</sup> am 1,2,3-Triaminopropan Grundkörper untermauert. Die zweite Deprotonierung sollte laut Potentiometrie bei  $pH^*$  zwischen 6 und 7 stattfinden. Besonders hervorstechend ist hier der Verlauf der Resonanz der zentralen Methylenprotonen  $H^3$  und  $H^3$  die ab einem  $pH^*$  von 6 eine ungewöhnliche Verschiebung zu höheren ppm Werten aufweisen. Der allgemein beobachtete Verlauf der Verschiebung der Signallage zu tieferen ppm Werten im Zuge der Deprotonierung, lässt sich durch die zunehmende Abschirmung

<sup>[13]</sup>  $H_6TAPS$  = 1,2,3-Tris((2-hydroxy-5-sulfobenzyl)-amino)propan

der, einer Donorfunktion benachbarten, Protonen erklären. Diese erfahren durch Erhöhung der Elektronendichte am deprotonierten Donor ebenfalls eine Erhöhung der Elektronendichte, somit eine stärkere Abschirmung und folglich eine Verschiebung zu tieferen ppm Werten. Eine Verschiebung zu höheren ppm Werten, wie in Falle der Methylenprotonen des zentralen Salicylrestes lässt sich nur durch eine Entschirmung, also einer Erniedrigung der Elektronendichte am direkt benachbarten Donor, der zentralen sekundären Aminofunktion erklären, was einer Protonierung am Donor entspräche. Eine Protonierung an der zentralen Aminofunktion würde jedoch auch eine Tieffeldverschiebung des zentralen Protons  $H^1$  des 1,2,3-Triaminopropanrückgrates mit sich bringen, welche nicht beobachtet wird. Eine genauere Betrachtung der Aromatenprotonen in diesem  $pH^*$ -Bereich zeigt eine sprunghafte Verschiebung der Protonensignale  $H^{dR2}$  und  $H^{tR2}$  eines peripheren Salicylrestes um  $\Delta\delta = 0.03$  respektive  $0.07$  ppm zu tieferen ppm Werten. Dieser Effekt kann durch eine Deprotonierung an der Salicyl-OH-Funktion erklärt werden, der die Elektronendichte am Sauerstoffatom erhöht, somit die Aromatenprotonen stärker abschirmt. Um diese Beobachtung in Korrelation mit der Entschirmung der zentralen Methylenprotonen zu setzen war es erforderlich sich eingehend mit der räumlichen Struktur der einzelnen möglichen Mikrospesies zu befassen. Aus diesem Grund wurden Molecular Modeling Experimente für alle theoretisch möglichen Spesies der Deprotonierung von  $[H_3sal_3trap]^{3+}$  durchgeführt um die energetisch günstigsten Spesies zu identifizieren und ein schlüssiges Deprotonierungsschema zu finden.

## Molecular Mechanics Berechnungen

Die Molecular Mechanics Berechnungen wurden mit dem Programm HYPERCHEM PROFESSIONAL 7.5.1<sup>74</sup> unter Verwendung des *amber99*<sup>75,76</sup> Kraftfeldes durchgeführt. Das zu Grunde liegende Prinzip dieser Berechnungen geht davon aus, dass die Position der Atome in einem Molekül durch Wechselwirkungen zwischen Atompaaaren (z.B. kovalente Bindungen, *van der Waals* Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatische Interaktionen) und durch Wechselwirkungen zwischen drei (Bindungswinkel) oder vier Atomen (Torsionswinkel, Ebenen) bestimmt wird. Die Atome werden als starre Kugeln behandelt, die im Molekül durch Federn verbunden sind. Die intermolekularen Kräfte werden dabei durch einen Satz aus der klassischen Mechanik bekannter Funktionen beschrieben, woraus sich auch der Name dieser Methode - Molecular Mechanics ableitet<sup>77</sup>. Die einzelnen Energien  $E_i$  korrelieren hierbei mit der Position der einzelnen Atome im Molekül, somit auch mit der gesamten Struktur. Werden einzelnen Atome von ihren idealen Positionen entfernt, führt dies zu einer Erhöhung der Gesamtspannungsenergie  $E_{total\ Strain}$ . Die Gesamtspannungsenergie ist somit eine Funktion der molekularen Geometrie, ihre Minimierung führt zu einer optimierten Struktur und einem Betrag für  $E_{total\ Strain}$ .

$$E_{total\ Strain} = \sum_{Molekül} (E_b + E_\theta + E_\phi + E_{nb} + E_\varepsilon + E_\delta + E_{hb})$$

$E_b = \frac{1}{2} k_b (r_{ij} - r_0)^2$	Bindungsdeformation
$E_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2$	Winkeldeformation
$E_\phi = \frac{1}{2} k_\phi (1 + \cos(m(\phi_{ijkl} - \phi_{offset})))$	Torsionswinkeldeformation
$E_{nb} = A e^{-Bd_{ij}} - C d_{ij}^{-6}$	nichtbindende Wechselwirkung
$E_\delta = \frac{1}{2} k_\delta \delta_{ijkl}^2$	Out-of-Plane Potenzial
$E_{hb} = f d_{ij}^{-12} - g d_{ij}^{-10}$	Wasserstoffbrückenbindung
$E_\varepsilon = \frac{q_i q_j}{\varepsilon d_{ij}}$	Elektrostatische Wechselwirkung

**Abb. 71** Gleichungssystem der Einzelenergiebeträge aus denen sich  $E_{total\ Strain}$  zusammensetzt.

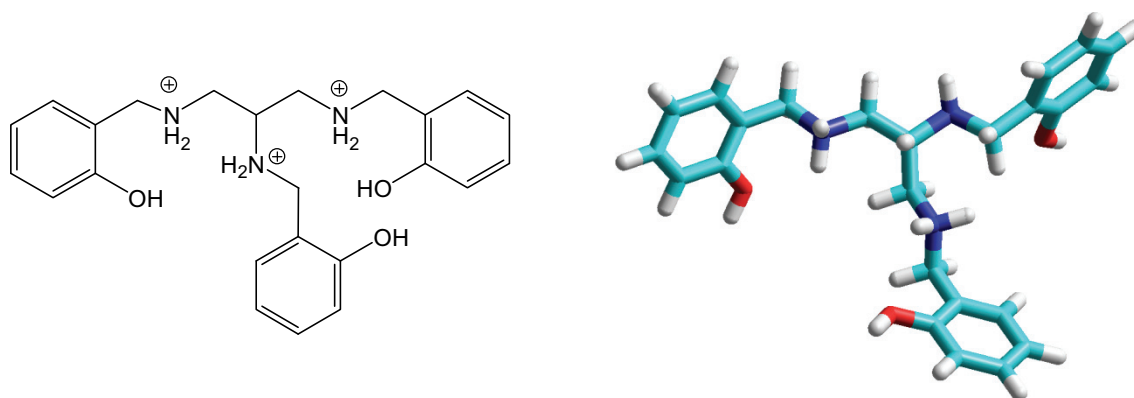
In den nachfolgenden Berechnungen treten ungewöhnlich große Energiebeträge für  $E_{total\ Strain}$  auf. Sie liegen in der, für die Untersuchung der Tautomeren notwendigen, besonderen

Betrachtung der elektrostatischen Wechselwirkungen der zwitterionischen Formen begründet. Da sie als reine *Coulomb Wechselwirkungen* linear in die Gesamtspannungsenergie eingehen führen sie teilweise zu sehr großen Energiebeiträgen.

Die Minimierung der Gesamtspannungsenergie wurde nach der Methode der Konjugierten Gradienten mit der Näherung nach *Polak-Ribiere* durchgeführt. Die Abbruchkriterien waren ein RMS-Gradient<sup>[14]</sup> der Gesamtspannungsenergie von 0.001 kcal/(Å·mol).

In der Gesamtmenge sind 23 Mikrospezies der Deprotonierung von  $[\text{H}_3\text{sal}_3\text{trap}]^{3+}$  möglich. Für jede einzelne Mikrospezies wurde eine Geometrieoptimierung durchgeführt und die Gesamtspannungsenergie  $E_{\text{total Strain}}$  berechnet.

Da  $E_{\text{total Strain}}$  nicht als Absolutwert für die energetische Stabilität einer Spezies betrachtet werden darf, wurden die berechneten Energien der Mikrospezies nur innerhalb einer Protonierungsstufe (Makrospezies) miteinander verglichen. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die MM Berechnungen im Vakuum durchgeführt werden, weder Lösemittel-effekte noch den Säure-Base Charakter der Donorfunktionalitäten berücksichtigt, was insbesondere beim ersten Deprotonierungsschritt des  $[\text{H}_3\text{sal}_3\text{trap}]^{3+}$  deutlich wird. Trotzdem liefert diese Methode, bei kritischer Betrachtung wertvolle Hinweise um die experimentellen Daten zu interpretieren. Im Folgenden werden die Molecular Modeling Ergebnisse der möglichen Spezies einzeln diskutiert.



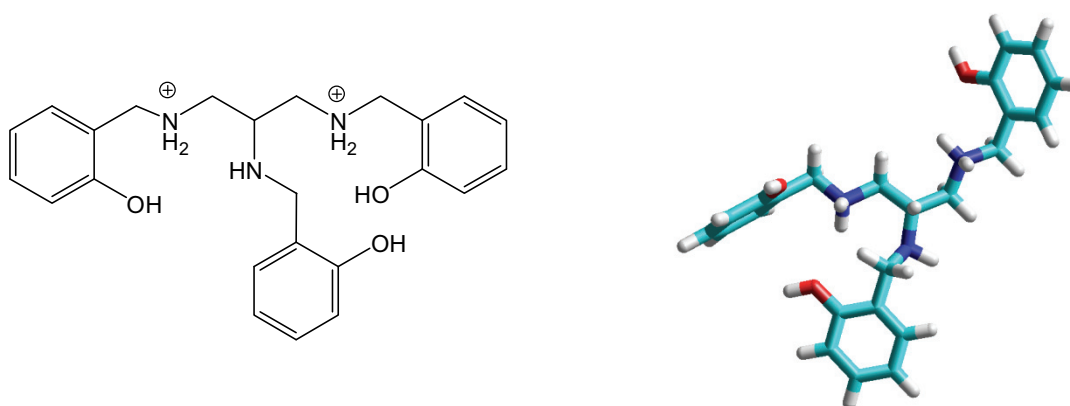
**Abb. 72**      **Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung  $[\text{LH}_3]^{3+}$  (rechts) von  $[\text{H}_3\text{sal}_3\text{trap}]^{3+}$ .  $E_{\text{total Strain}} = 71.79$  kcal/mol.**

<sup>[14]</sup> Der Gesamtenergiegradient wird als "root mean square (RMS)"-Betrag errechnet. Der Gradient (G) ist hierbei die Änderung (1. Ableitung) der Gesamtspannungsenergie  $E_{\text{total Strain}}$  mit Berücksichtigung der Koordinatenverschiebung jedes Atoms in x, y und z Richtung. Die Einheit ist als kcal/(Å·mol) definiert. HYPERCHEM berechnet diesen Gradienten für Geometrieoptimierungen als auch bei Einzelpunktberechnungen. Ein RMS Gradient von 0 kcal/(Å·mol) bedeutet, dass die Struktur ein lokales Minimum oder einen Sattelpunkt in der Energiepotenzialfläche und nicht zwangsläufig die niedrigste Energie (globales Minimum) erreicht hat<sup>74</sup>.

In der vollständig protonierten Form des Liganden stehen alle Salicylsubstituenten auf maximalem Abstand, die Protonen des trap-Rückgrades nehmen gestaffelte Konformation ein. Es treten keine Wasserstoffbrückenbindungen auf, die das Molekül stabilisieren könnten.

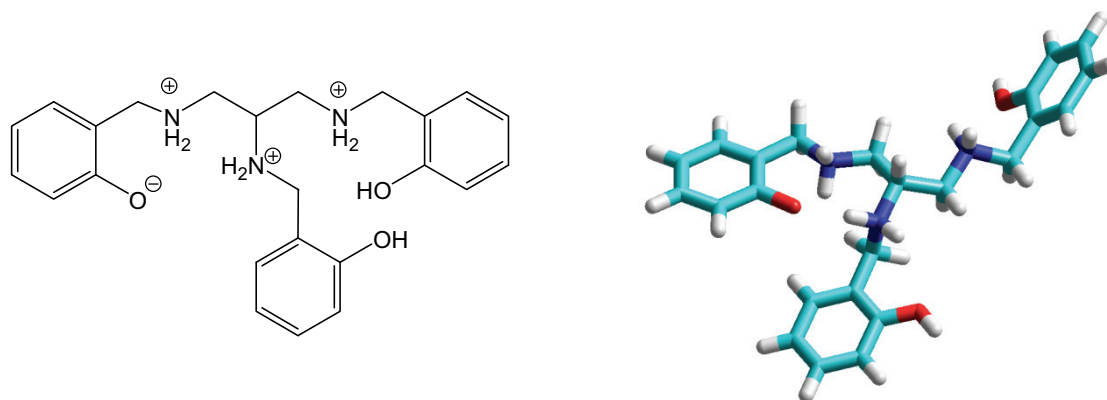
*Anmerkung zu berechneten Wasserstoffbrückenbindungen:* Alle hier im Zusammenhang mit den MM Berechnungen aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen unterliegen den Einschränkungen der Methode. So wird die Winkelabhängigkeit der Wasserstoffbrückenbindung nicht mitberücksichtigt, die Hybridisierung des Akzeptors nicht mit einbezogen. Die hier angegebenen Wasserstoffbrückenbindungen stellen eher ein Kombination aus *van der Waals* und elektrostatischen Wechselwirkungen dar, was sich in den teilweise zu kurzen Bindungslängen widerspiegelt. Eine Unterscheidung zwischen einer rein elektrostatischen Wechselwirkung und einer Wasserstoffbrückenbindung ist nicht möglich, wobei die elektrostatischen Wechselwirkungen in der angewandten Methode um ein vielfaches stärker in die Gesamtspannungsenergie eingehen (siehe Abb. 71).

Die erste Deprotonierung erfolgt laut NMR Titration an der zentralen Ammoniumfunktion des trap Grundgerüsts, hier in Abb. 73 dargestellt, die eine deutliche Erniedrigung der Gesamtspannungsenergie mit sich bringt.



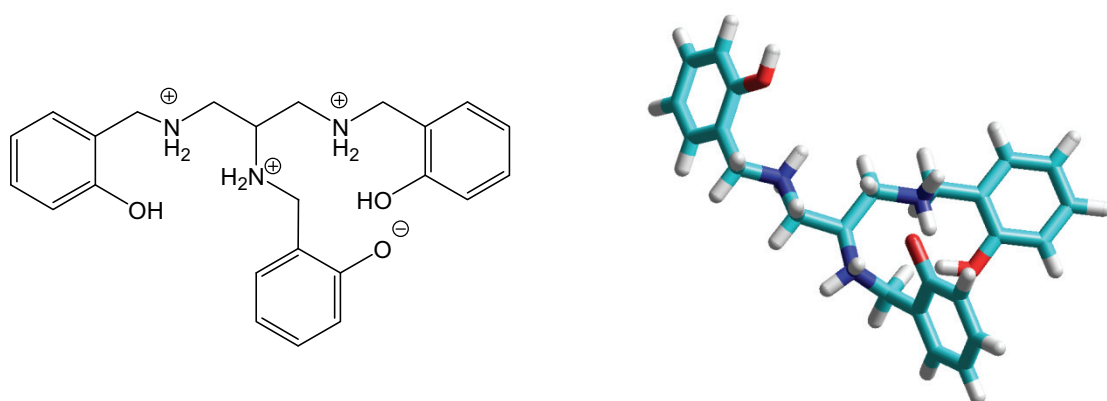
**Abb. 73**      **Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [LH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(1) (rechts) von [H<sub>2</sub>sal<sub>3</sub>trap]<sup>2+</sup>.  $E_{\text{total Strain}} = 25.71$  kcal/mol.**

Die Struktur unterscheidet sich nur wenig vom vollständig protonierten [H<sub>3</sub>sal<sub>3</sub>trap]<sup>3+</sup>, die Deprotonierung am zentralen Ammoniumstickstoff bewirkt die leichte Drehung eines peripheren Salicylarmes und eine Erniedrigung der Gesamtladung, die den Hauptbetrag für die Verringerung der  $E_{\text{total Strain}}$  liefert.



**Abb. 74** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung  $[LH_2]^{2+}(2)$  (rechts) von  $[H_2sal_3trap]^{2+}$ .  $E_{\text{total Strain}} = -14.48 \text{ kcal/mol}$ .

In Abb. 74 ist mit  $[LH_2]^{2+}(2)$  eine tautomere Spezies der ersten Deprotonierung von  $[H_3sal_3trap]^{3+}$  dargestellt, hier erfolgt die Abspaltung des Protons an einem peripheren Salicylsauerstoffatom. Die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke<sup>[15]</sup> unter Ausbildung eines Sechsrings bewirkt die Ausrichtung der deprotonierten Salicyl-OH-Gruppe zu der benachbarten peripheren und der zentralen Ammoniumfunktion. Sie bewirken einen deutlichen Energiegewinn um weitere 40.19 kcal/mol im Vergleich zu  $[LH_2]^{2+}(1)$ .



**Abb. 75** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung  $[LH_2]^{2+}(3)$  (rechts) von  $[H_2sal_3trap]^{2+}$ .  $E_{\text{total Strain}} = -25.01 \text{ kcal/mol}$ .

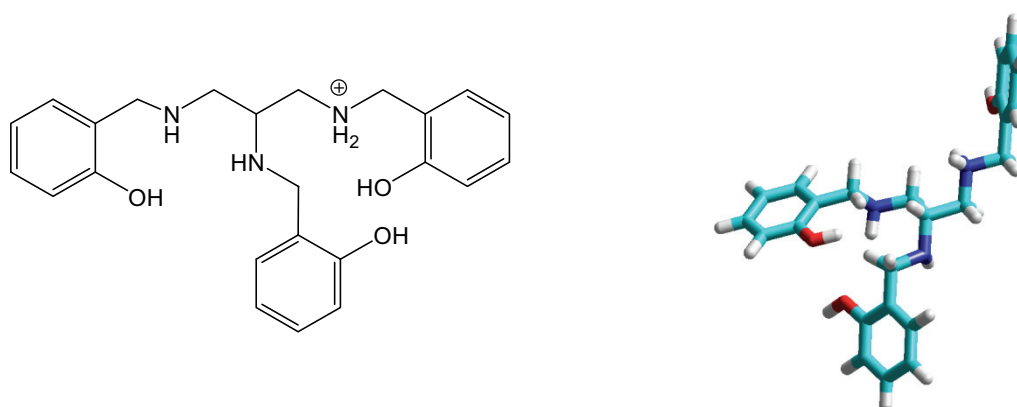
Die Struktur  $[LH_2]^{2+}(3)$  stellt mit einer Stabilisierung um 50.72 kcal/mol (zu  $[LH_2]^{2+}(1)$ ) die laut MM Berechnungen stabilste Form des einfach deprotonierten Liganden dar. Das Salicylat-anion des zentralen Armes kann zeitgleich eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zum benachbarten Ammoniumstickstoffatom ausbilden und erreicht elektrostatisch eine

<sup>15</sup> Eine Wasserstoffbrücke und eine elektrostatisch begründete Wechselwirkung zwischen dem deprotonierten Salicylatsauerstoffatom und dem weiter entfernten protonierten Aminstickstoffatomen (siehe auch Anmerkung zu Wasserstoffbrückenbindungen).

günstige Ausrichtung zu den beiden weiteren Ammoniumstickstoffatomen, was eine enorme energetische Stabilisierung zur Folge hat.

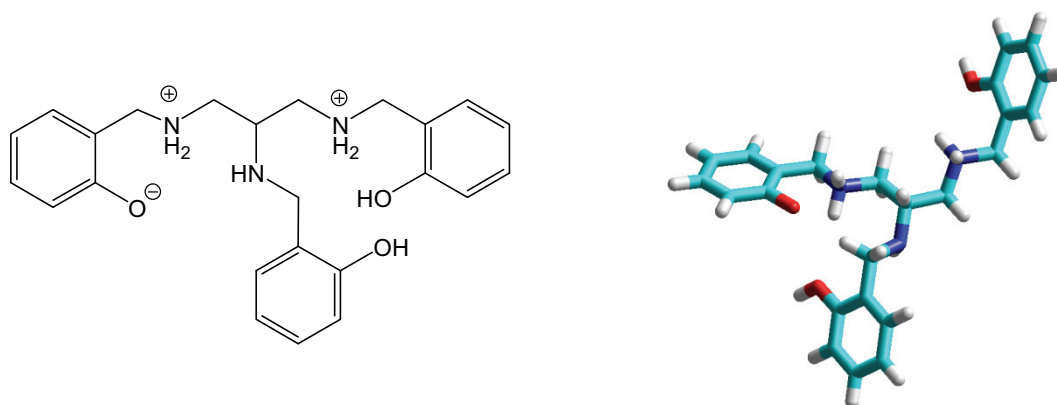
Die experimentellen Ergebnisse zeichnen hier hingegen ein völlig anderes Bild, es kann mit großer Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die erste Deprotonierung am zentralen Ammoniumstickstoffatom des trap-Rückgrates erfolgt (belegt durch den großen ppm-Shift an den Protonen H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup>). Die laut MM Berechnungen wesentlich stabileren zwitterionischen Formen können sich unter realen Bedingungen aufgrund der hohen Acidität der zentralen Ammoniumgruppe im Vergleich zu den Salicylsauerstoffatomen nicht ausbilden. In den nachfolgenden Berechnungen wird davon ausgegangen, dass die erste Deprotonierung am zentralen Ammoniumstickstoffatom des Grundgerüsts zum [LH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(1) erfolgt.

Die zweite Deprotonierung kann an drei möglichen Positionen, ausgehend von [LH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(1) erfolgen: An einem peripheren Ammoniumstickstoffatom, an einer peripheren oder der zentralen Salicyl-OH-Funktion.



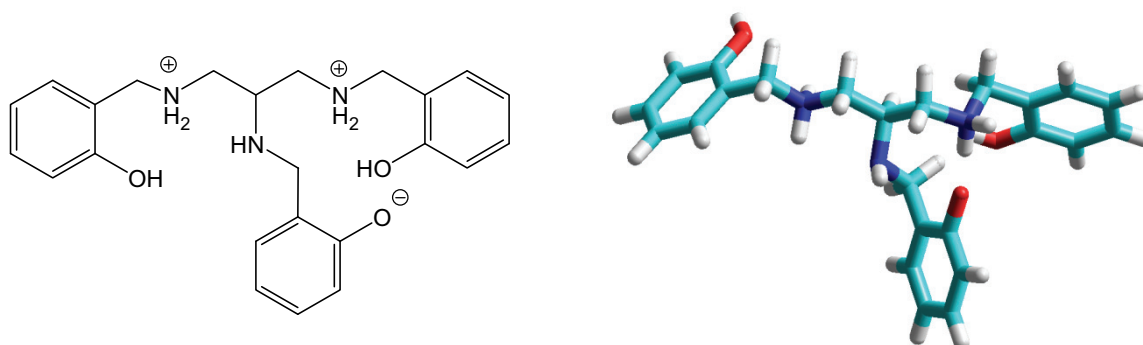
**Abb. 76** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [LH]<sup>+</sup>(1) (rechts) von [Hsal<sub>3</sub>trap]<sup>+</sup>. E<sub>total Strain</sub> = 8.98 kcal/mol.

Wird an einer peripheren Ammoniumfunktion deprotoniert, so hat dies eine Verringerung der Gesamtladung des Moleküls zur Folge. Dieses Tautomer ist nicht in der Lage intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden.



**Abb. 77** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung  $[LH]^+(2)$  (rechts) von  $[Hsal_3trap]^+$ .  $E_{\text{total Strain}} = -34.81$  kcal/mol.

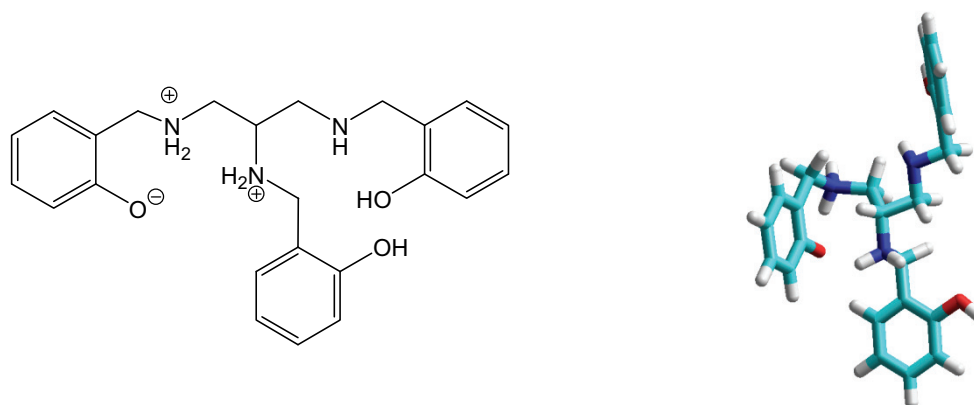
Erfolgt die Deprotonierung an einer der peripheren Salicyl-OH-Funktionen kann sich eine durch Wasserstoffbrückenbindung stabilisierte zwitterionische Form ausbilden, der Energiegewinn im Vergleich zu  $[LH]^+(1)$  beträgt 43.79 kcal/mol.



**Abb. 78** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung  $[LH]^+(3)$  (rechts) von  $[Hsal_3trap]^+$ .  $E_{\text{total Strain}} = -35.01$  kcal/mol.

Erfolgt die zweite Deprotonierung am zentralen Salicyl-OH-Rest wird ebenfalls eine Wasserstoffbrücke vom Salicylatsauerstoffatom zu einem peripheren Ammoniumstickstoffatom ausgebildet, die Stabilisierung ist durch die geringe Reduktion der Protonendichte am inneren Arm minimal größer als im Falle der  $[LH]^+(2)$ .



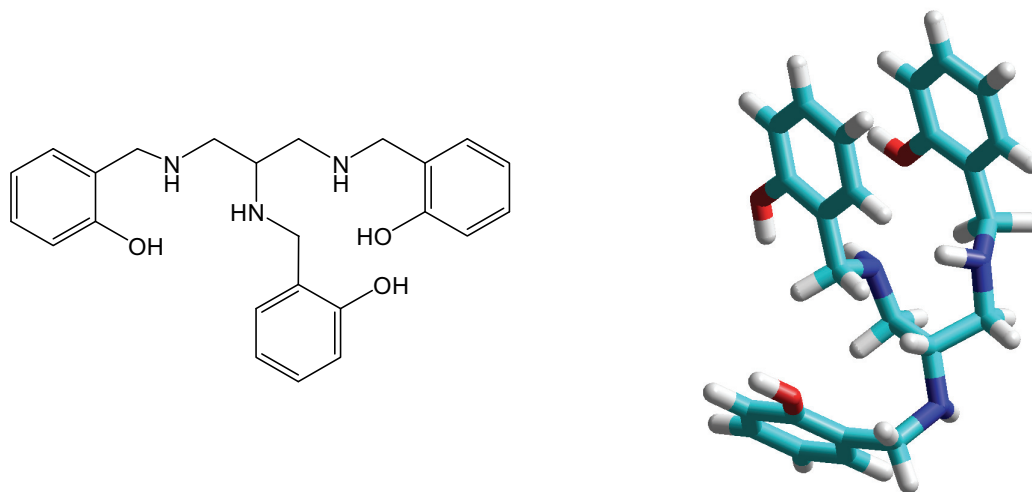


**Abb. 79** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [LH]<sup>+</sup>(4) (rechts) von [Hsal<sub>3</sub>trap]<sup>+</sup>.  $E_{\text{total Strain}} = -48.92$  kcal/mol.

Strukturvorschlag [LH]<sup>+</sup>(4) stellt eine um weitere 13.91 kcal/mol stabilisierte, tautomere Struktur des zweifach deprotonierten [H<sub>3</sub>sal<sub>3</sub>trap] dar. Ausschlaggebend für die starke Stabilisierung ist die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung, welche einen Sechsring ausbildet und die elektrostatisch günstige Ausrichtung zum zentralen Ammoniumstickstoffatom. Die berechnete Bindungslänge für die Wasserstoffbrückenbindung beträgt 1.889 Å (O<sub>p</sub>-H...N<sub>p</sub>). Der Abstand des zentralen Ammoniumstickstoffatoms zum Salicylatanion beträgt 2.552 Å (O<sub>p</sub>...N<sub>i</sub>), die Distanz des Ammoniumprotons zum Salicylatanion lediglich 1.883 Å (O<sub>p</sub>...H-N<sub>i</sub>).

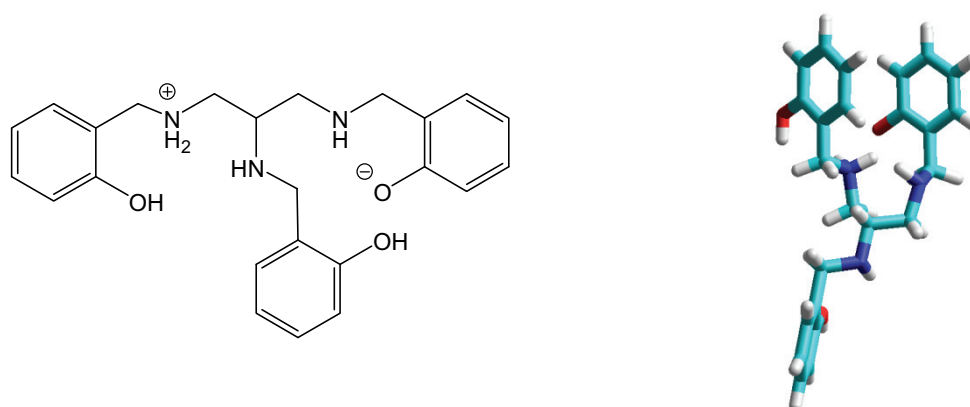
Die zweite Deprotonierung des [H<sub>3</sub>sal<sub>3</sub>trap]<sup>3+</sup> erfolgt laut den Ergebnissen der MM Berechnungen somit an einer Salicyl-OH-Funktion. Eine eindeutige Zuordnung ist bedingt durch die geringen Unterschiede der beiden Formen [LH]<sup>+</sup>(2) und [LH]<sup>+</sup>(3) mit  $\Delta E_{\text{total Strain}} = 0.62$  kcal/mol schwierig. Setzt man diese jedoch mit dem Experiment in Kontext, welches eine Änderung der chemischen Verschiebung an den Protonen eines peripheren Salicylringes H<sup>dR2</sup> und H<sup>tR2</sup> zeigt, kann gefolgert werden, dass die zweite Deprotonierung wahrscheinlich an einer peripheren Salicy-OH-Funktion erfolgt. Dieses Ergebnis erklärt jedoch nicht die beobachtete Verschiebung der H<sup>3</sup>-Signalgruppe zu tieferem Feld. Eine Tieffeldverschiebung der Methylenprotonen am zentralen Arm des Liganden ist nur durch eine Entschirmung dieser Protonen zu erklären. Eine intramolekulare Protonenwanderung von dem, der Deprotonierung abgewandten, peripheren Ammoniumstickstoffatom zum zentralen Aminstickstoffatom würde die Elektronendichte an den Methylenprotonen verringern, diese somit Entschirmen. Diese Tautomerisierung wäre energetisch begünstigt, da sich so eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Salicylat-sauerstoffatom und der peripheren Ammoniumfunktion sowie eine elektrostatisch günstige Anordnung der zentralen Ammoniumfunktion ausbilden können.

Die dritte Deprotonierung führt zum ungeladenen Liganden [sal<sub>3</sub>trap]. Diese Spezies kann in vier tautomeren Formen auftreten. In nachfolgender Abbildung ist das energetisch ungünstigste Tautomer dargestellt, die Deprotonierung erfolgte an einer peripheren Ammoniumfunktion.



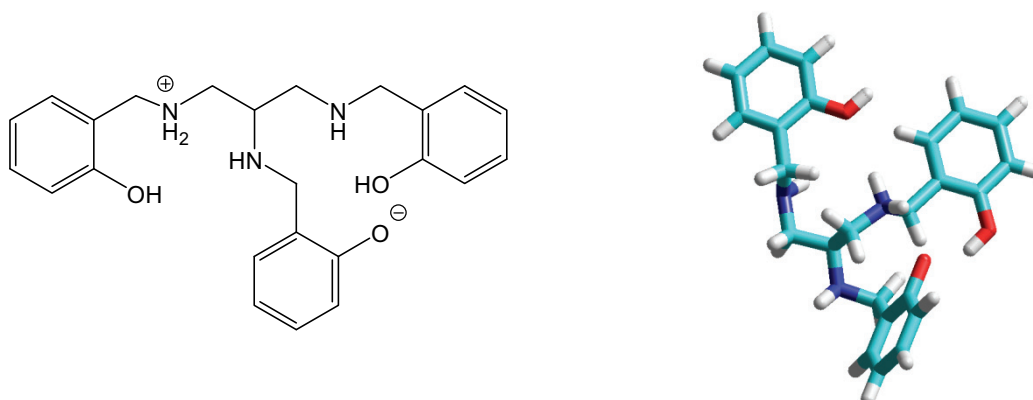
**Abb. 80** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [L](1) (rechts) von [sal<sub>3</sub>trap].  $E_{\text{total Strain}} = 10.22$  kcal/mol.

Da keine Salicyl-OH-Funktionen deprotoniert, und keine Aminfunktionen protoniert vorliegen, kann sich die Struktur nicht durch elektrostatische Wechselwirkungen stabilisieren.



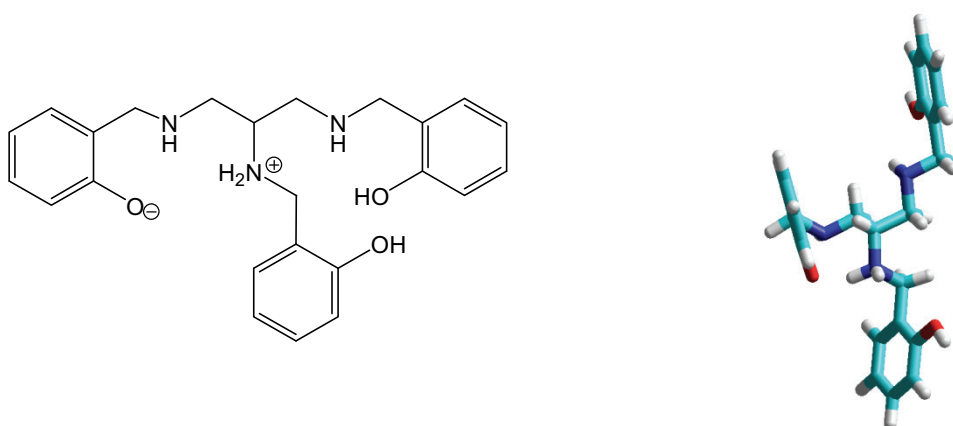
**Abb. 81** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [L](2) (rechts) von [sal<sub>3</sub>trap].  $E_{\text{total Strain}} = -40.51$  kcal/mol.

Erfolgt die dritte Deprotonierung an einer peripheren Salicyl-OH-Funktion kann sich eine elektrostatisch günstige Anordnung zur gegenüberliegenden peripheren Ammoniumfunktion ausbilden, die eine enorme Stabilisierung der Struktur um 50.73 kcal/mol zu Folge hat.



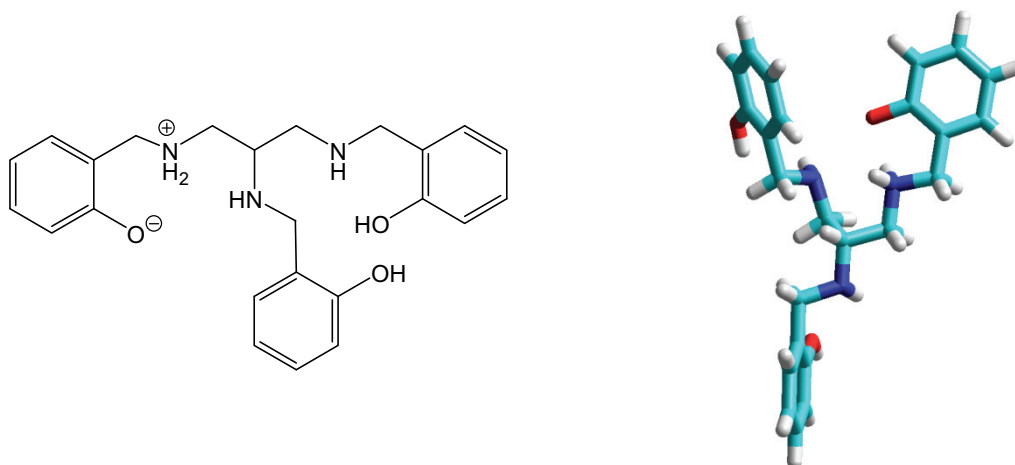
**Abb. 82** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [L](3) (rechts) von [sal<sub>3</sub>trap].  $E_{\text{total Strain}} = -26.21$  kcal/mol.

Wird an der zentralen Salicyl-OH-Funktion deprotoniert, kann sich das Tautomer ebenfalls durch elektrostatische Wechselwirkungen mit dem peripheren Ammoniumstickstoffatom stabilisieren. Die Verringerung der Gesamtspannungsenergie fällt jedoch bedingt durch die im Vergleich zu [L](2) um 0.08 Å ( $O_1 \cdots N_p$ ) größere Distanz geringer aus.



**Abb. 83** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [L](6) (rechts) von [sal<sub>3</sub>trap].  $E_{\text{total Strain}} = -33.35$  kcal/mol.

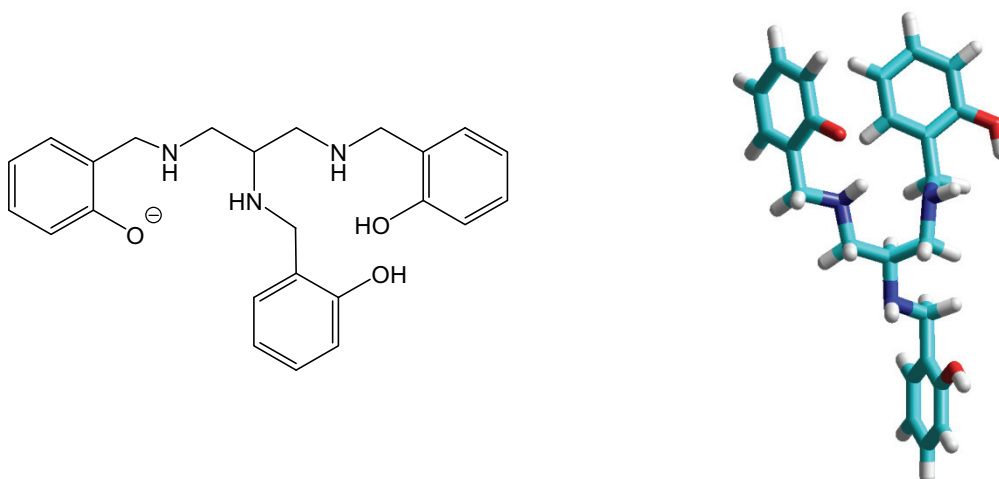
In Abb. 83 ist das sich aus [LH]<sup>+</sup>(4) ableitende Tautomer des [sal<sub>3</sub>trap] dargestellt. Die Deprotonierung wäre in diesem Fall an einer peripheren Ammoniumfunktion erfolgt, die durch vorangegangene Tautomerisierung, zentrale Ammoniumfunktion, bleibt unangetastet. Dieser Strukturvorschlag wäre ebenfalls durch elektrostatische Wechselwirkungen stabilisiert, der Energiegewinn im Vergleich zu [L](3) beträgt 7.14 kcal/mol.



**Abb. 84** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [L](4) (rechts) von [sal<sub>3</sub>trap].  $E_{\text{total Strain}} = -43.81$  kcal/mol.

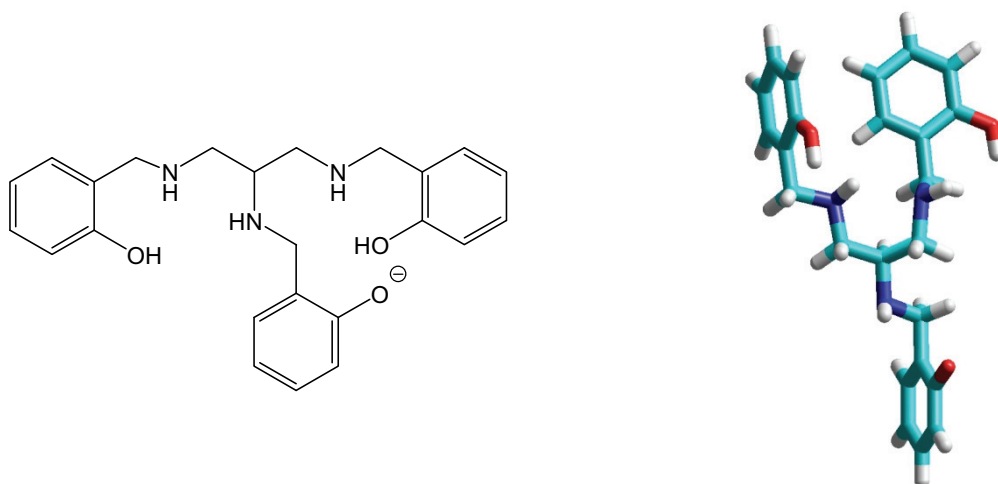
In Abb. 84 ist das energetisch günstigste Tautomer der dritten Deprotonierungsstufe von [H<sub>3</sub>sal<sub>3</sub>trap]<sup>3+</sup> dargestellt. Die Ausbildung einer zwitterionischen Form mit der Wasserstoffbrücke zwischen dem peripheren Salicylatsauerstoff und dem benachbarten Ammoniumstickstoffatom liefert die geringste berechnete  $E_{\text{total Strain}}$  von -43.81 kcal/mol und ist somit um 54.03 kcal/mol stabiler als das energiereichste Tautomer dieser Spezies [L](1).

Die vierte Deprotonierung führt mit sieben Tautomeren zu der höchsten Anzahl isomerer Spezies des entstehenden [H<sub>-1</sub>sal<sub>3</sub>trap]<sup>-</sup>. Die berechneten Gesamtspannungsenergien variieren über einen Bereich von 125 kcal/mol zwischen dem energiereichsten ([LH<sub>-1</sub>]<sup>-</sup>(1)) und energieärmsten ([LH<sub>-1</sub>]<sup>-</sup>(4)) Tautomer.



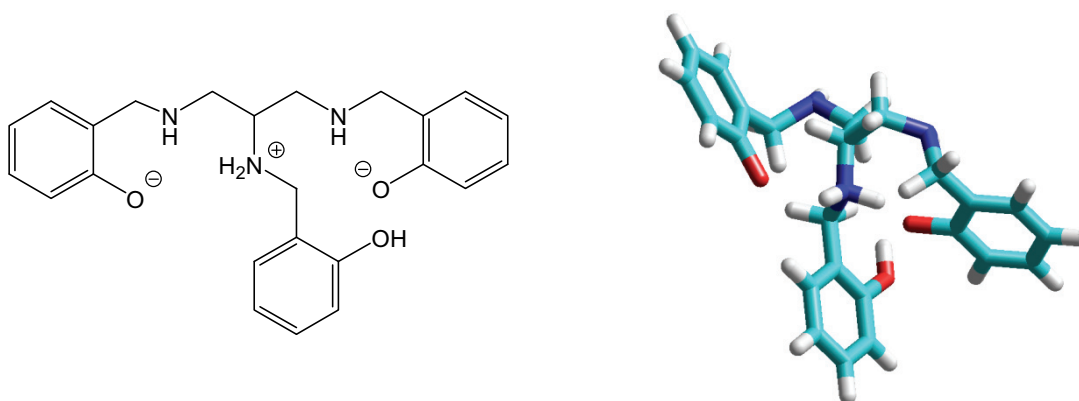
**Abb. 85** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [LH<sub>-1</sub>]<sup>-</sup>(1) (rechts) von [H<sub>-1</sub>sal<sub>3</sub>trap].  $E_{\text{total Strain}} = 7.61$  kcal/mol.

Das Tautomer  $[\text{LH}_{-1}]^{-}(1)$  ist nicht durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert, lediglich die Deprotonierung des peripheren Salicylarmes führt zu einem geringen Energiegewinn im Vergleich zu  $[\text{L}](1)$ .



**Abb. 86** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung  $[\text{LH}_{-1}]^{-}(2)$  (rechts) von  $[\text{H}_{-1}\text{sal}_3\text{trap}]^{-}$ .  $E_{\text{total Strain}} = 7.60 \text{ kcal/mol}$ .

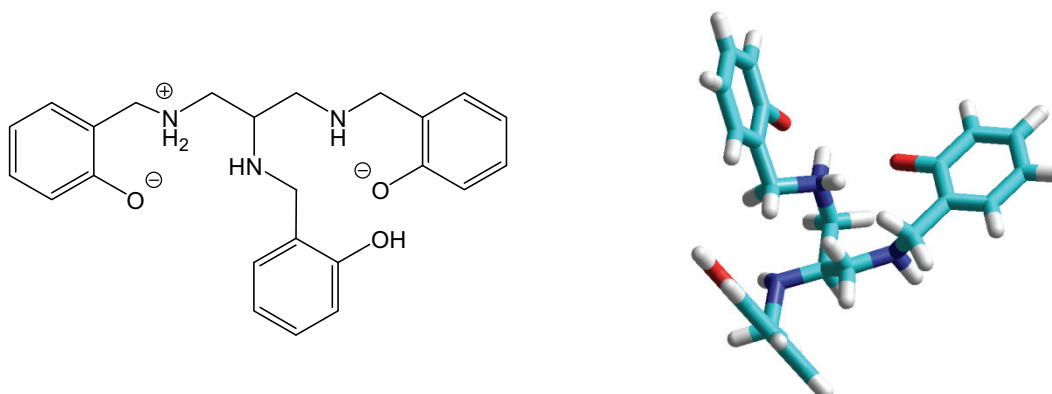
Erfolgt die Deprotonierung an der Hydroxyfunktion des zentralen Salicylarmes, zeigt sich ein fast identisches Bild wie im Falle des  $[\text{LH}_{-1}]^{-}(1)$ .



**Abb. 87** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung  $[\text{LH}_{-1}]^{-}(3)$  (rechts) von  $[\text{H}_{-1}\text{sal}_3\text{trap}]^{-}$ .  $E_{\text{total Strain}} = -63.29 \text{ kcal/mol}$ .

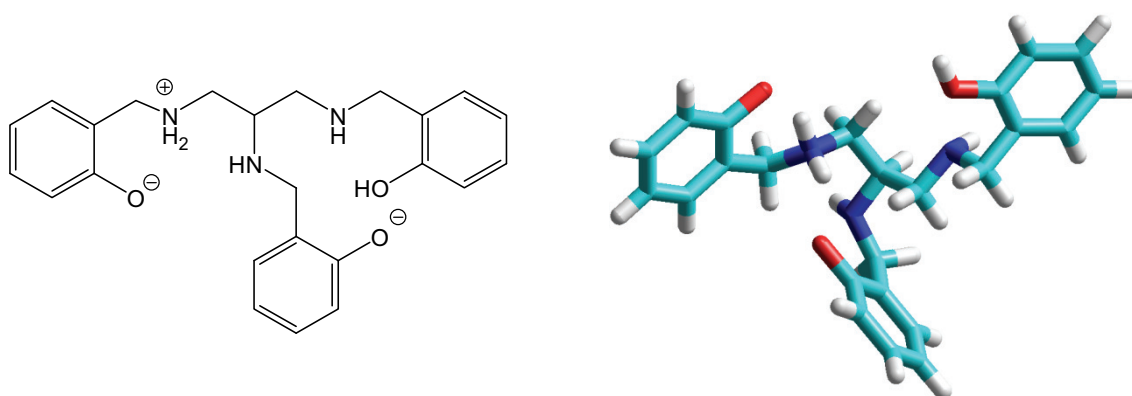
Das in Abb. 87 dargestellte Tautomer erfährt durch Ausbildung zweier elektrostatischer Wechselwirkungen vom zentralen Ammoniumstickstoffatom zu den Salicylatsauerstoffatomen der peripheren Ringe eine enorme Stabilisierung. Die berechneten Abstände des Ammoniumstickstoffatoms betragen  $2.530 \text{ \AA}$  ( $2.056 \text{ \AA}$  ( $\text{O}_{\text{plinks}} \cdots \text{H-N}_i$ ) bzw.  $1.537 \text{ \AA}$  ( $\text{O}_{\text{prechts}} \cdots \text{H-N}_i$ )) zum linken, respektive  $2.321 \text{ \AA}$  zum rechten Salicylatsauerstoffatom. Durch

das Eindrehen des linken Ringes wird jedoch eine ekliptische Konformation der C1-C2 Bindung forciert, die die Gesamtspannungsenergie im Molekül erhöht.



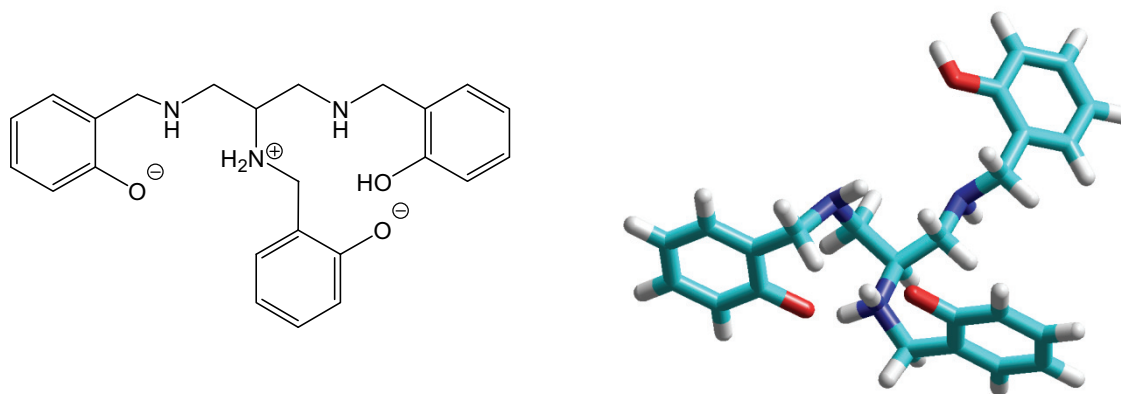
**Abb. 88** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [LH<sub>-1</sub>]<sup>-</sup>(5) (rechts) von [H<sub>-1</sub>sal<sub>3</sub>trap]<sup>-</sup>.  $E_{\text{total Strain}} = -63.02$  kcal/mol.

Das [LH<sub>-1</sub>]<sup>-</sup>(5) Tautomer wird ebenfalls durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung und einer elektrostatischen Wechselwirkung stabilisiert, wobei die Atomabstände mit 1.663 Å ( $O_{\text{plinks}} \cdots H-N_{\text{plinks}}$ ) und 1.991 Å ( $O_{\text{prechts}} \cdots H-N_{\text{plinks}}$ ) etwas länger als beim [LH<sub>-1</sub>]<sup>-</sup>(3) Tautomer sind. Die Gesamtspannungsenergie ist durch Ausbleiben der ekliptischen Konformation am trap-Rückgrat jedoch fast identisch mit dem Tautomer [LH<sub>-1</sub>]<sup>-</sup>(3).



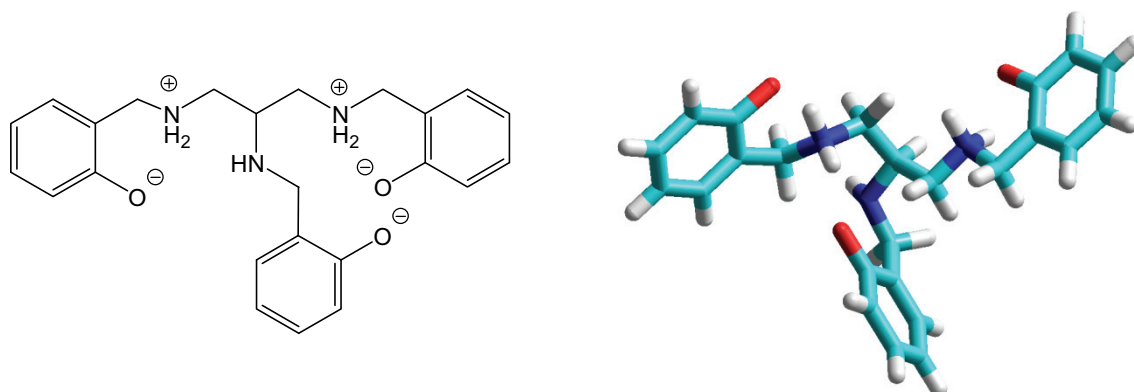
**Abb. 89** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [LH<sub>-1</sub>]<sup>-</sup>(6) (rechts) von [H<sub>-1</sub>sal<sub>3</sub>trap]<sup>-</sup>.  $E_{\text{total Strain}} = -62.40$  kcal/mol.

Im Falle des [LH<sub>-1</sub>]<sup>-</sup>(6) Tautomers ist die Stabilisierung bedingt durch die Vergrößerung der Atomabstände von 2.616 Å ( $O_i \cdots N_p$ ) und 2.354 Å ( $O_p \cdots N_p$ ) etwas geringer als in den vorangehenden Beispielen. Die Gesamtstruktur zeigt keine ekliptische Konformation.



**Abb. 90** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [LH.<sub>1</sub>]<sup>-</sup>(7) (rechts) von [H.<sub>1</sub>sal<sub>3</sub>trap]<sup>-</sup>.  $E_{\text{total Strain}} = -70.65$  kcal/mol.

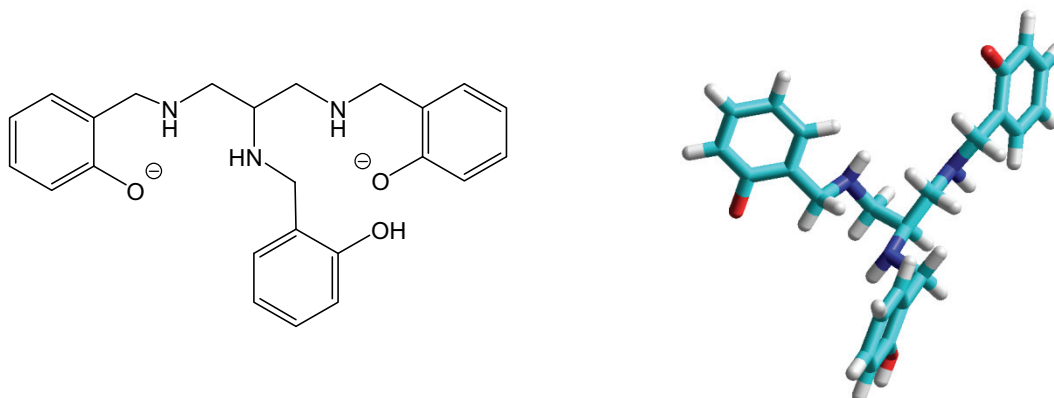
Das [LH.<sub>1</sub>]<sup>-</sup>(7) Tautomer erfährt eine stärkere Stabilisierung durch Ausbildung eines durch Wasserstoffbrückenbindung gebildeten Sechsrings vom zentralen Ammoniumstickstoffatom zum zentralen Salicylatsauerstoffatom, der die Gesamtspannungsenergie um weitere 8.25 kcal/mol (zu [LH.<sub>1</sub>]<sup>-</sup>(6)) absenkt.



**Abb. 91** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [LH.<sub>1</sub>]<sup>-</sup>(4) (rechts) von [H.<sub>1</sub>sal<sub>3</sub>trap]<sup>-</sup>.  $E_{\text{total Strain}} = -117.24$  kcal/mol.

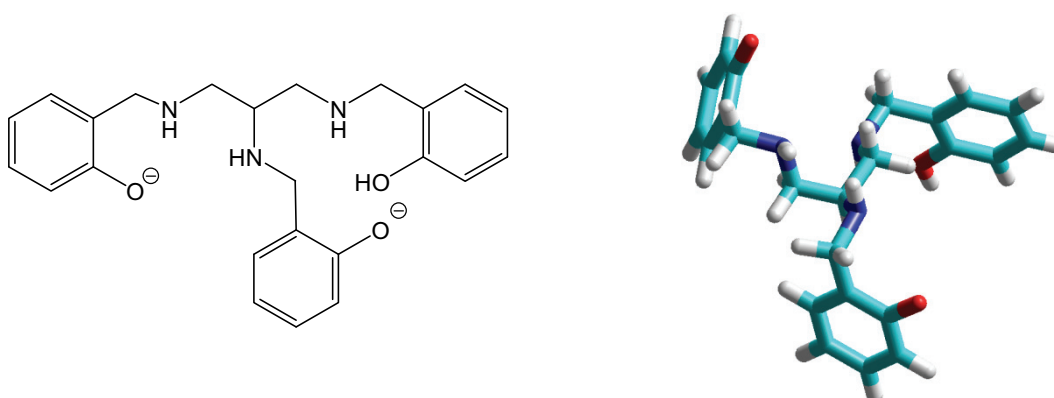
Das in Abb. 91 dargestellte [LH.<sub>1</sub>]<sup>-</sup>(4) Tautomer stellt mit Abstand die energetisch stabilste Form der [LH.<sub>1</sub>]<sup>-</sup> Spezies dar. Die Stabilisierung ist mit -117.24 kcal/mol annähernd 1.7 mal so groß wie die des [LH.<sub>1</sub>]<sup>-</sup>(7) Tautomeren. Die Ausbildung von zwei intramolekularen Wasserstoffbrücken, die elektrostatisch günstige Anordnung des zentralen Salicylatanions, sowie die vollständig gestaffelte Konformation des Moleküls bilden das energieärmste Tautomer aller MM Berechnungen.

Der vorletzte Deprotonierungsschritt führt zu vier verschiedenen tautomeren Spezies  $[\text{LH}_2]^{2-}$  deren Gesamtspannungsenergien zwischen 14.57 bis -65.78 kcal/mol variieren.



**Abb. 92** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung  $[\text{LH}_2]^{2-}(1)$  (rechts) von  $[\text{H}_2\text{sal}_3\text{trap}]^{2-}$ .  $E_{\text{total Strain}} = 13.51$  kcal/mol.

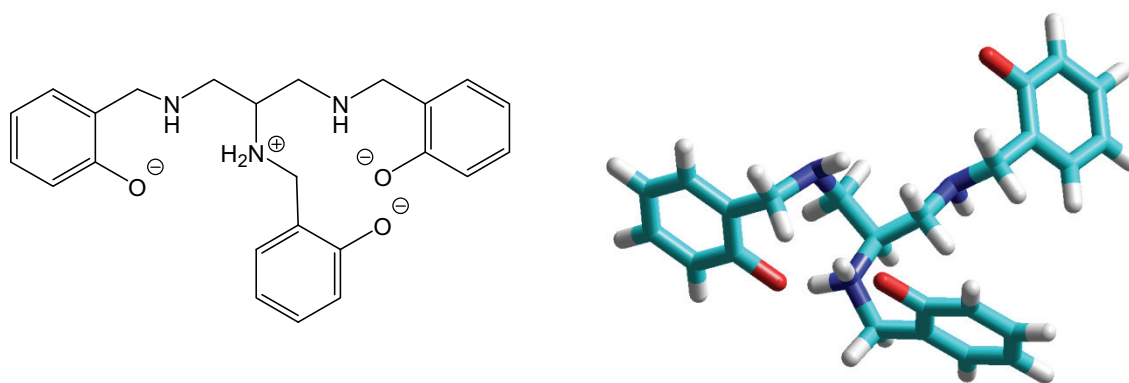
Das Tautomer  $[\text{LH}_2]^{2-}(1)$  ist das energetisch ungünstigste der vier möglichen Isomere, das Molekül ist zweifach negativ geladen, bildet keine zwitterionische Struktur und somit keine intramolekularen Wasserstoffbrücken aus. Alle C-C Einfachbindungen nehmen gestaffelte Konformation ein, die Salicylringe drehen auf maximalen Abstand.



**Abb. 93** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung  $[\text{LH}_2]^{2-}(2)$  (rechts) von  $[\text{H}_2\text{sal}_3\text{trap}]^{2-}$ .  $E_{\text{total Strain}} = 11.61$  kcal/mol.

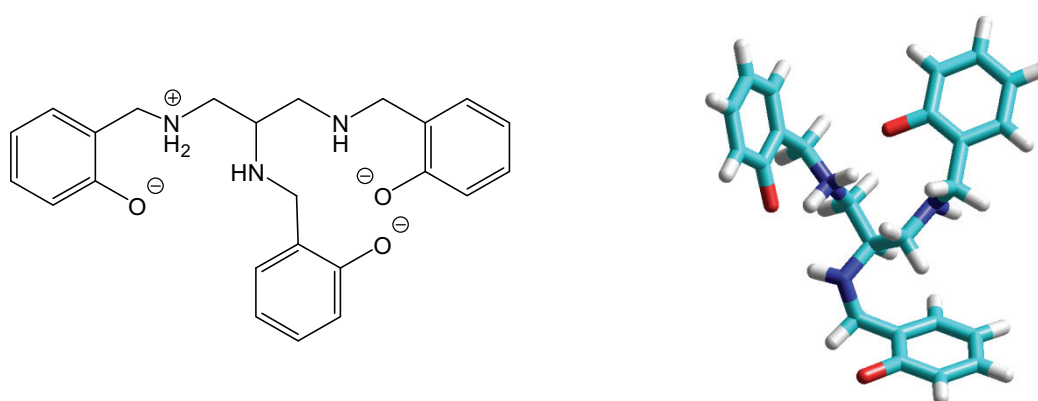
In Struktur  $[\text{LH}_2]^{2-}(2)$  sind ein peripherer und der zentrale Salicylring deprotoniert, was durch Reduktion der Protonendichte am zentralen Arm die Gesamtspannungsenergie des Tautomers um 1.9 kcal/mol absenkt.





**Abb. 94** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [LH<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>(3) (rechts) von [H<sub>2</sub>sal<sub>3</sub>trap]<sup>2-</sup>.  $E_{\text{total Strain}} = -65.87$  kcal/mol.

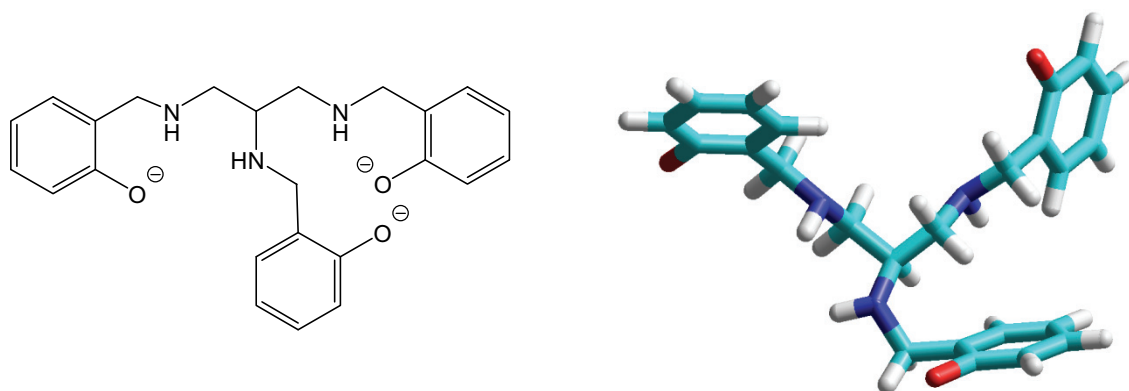
Die Betrachtung der zwitterionischen Spezies beginnt mit dem Tautomer [LH<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>(3) mit drei deprotonierten Salicyl-OH-Funktionen und der protonierten zentralen Aminfunktion. Die Ausbildung einer elektrostatisch günstigen Anordnung des linken peripheren Salicylarmes und des zentralen Salicylrestes zum zentralen Ammoniumstickstoffatom hin führt zu einem Stabilitätzuwachs um 79.83 kcal/mol ([LH<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>(1) vs. [LH<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>(3)). Der rechte Salicylarm dreht auf maximale Entfernung und nimmt nicht an der elektrostatischen Stabilisierung teil. Alle C-C Einfachbindungen nehmen gestaffelte Konformation ein.



**Abb. 95** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung [LH<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>(4) (rechts) von [H<sub>2</sub>sal<sub>3</sub>trap]<sup>2-</sup>.  $E_{\text{total Strain}} = -62.61$  kcal/mol.

Ist eine periphere Aminfunktion protoniert, kann sich eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden. Die berechnete Bindungslänge der intramolekularen Brücke ist jedoch mit 1.523 Å sehr kurz, so dass die Stabilisierung um 3.26 kcal/mol geringer ausfällt.

Der letzte Deprotonierungsschritt führt zum dreifach negativ geladenen  $[\text{H}_3\text{sal}_3\text{trap}]^{3-}$ .



**Abb. 96** Strukturformel (links) und Molecular Modeling Darstellung  $[\text{LH}_3]^{3-}$  (rechts) von  $[\text{H}_3\text{sal}_3\text{trap}]^{3-}$ .  $E_{\text{total Strain}} = 22.11$  kcal/mol.

Die Gesamtspannungsenergie wird durch die Abwesenheit der zwitterionischen Struktur signifikant erhöht, das Molekül kann sich nur durch Maximierung der Atomabstände stabilisieren. Alle C-C Einfachbindungen nehmen gestaffelte Konformation ein, die Salicylringe stehen auf maximalem Abstand.

Eine Zusammenfassung der energieärmsten Spezies ist in nachfolgender Tabelle 53 mitsamt den zugehörigen Strukturformeln dargestellt.

**Tabelle 53** Zusammenfassung der MM Ergebnisse.

Makrospezies	Mikrospezies	$E_{\text{total Strain}}$ [kcal/mol] <sup>[a]</sup>	Strukturformel der energieärmsten Spezies
$[\text{LH}_3]^{3+}$	$[\text{LH}_3]^{3+}$	71.79	
$[\text{LH}_2]^{2+}$	$[\text{LH}_2]^{2+}(1)$	26.58	
	$[\text{LH}_2]^{2+}(2)$	-6.37	
	$[\text{LH}_2]^{2+}(3)$	-25.25	

Tabelle 53 Fortsetzung

Makrospezies	Mikrospezies	$E_{\text{total Strain}}$ [kcal/mol]	Strukturformel der energieärmsten Spezies
[LH] <sup>+</sup>	[LH] <sup>+</sup> (1)	8.89	
	[LH] <sup>+</sup> (2)	-34.33	
	[LH] <sup>+</sup> (3)	-33.71	
	[LH] <sup>+</sup> (4)	-48.92	
[L]	[L](1)	10.22	
	[L](2)	-38.57	
	[L](3)	-26.82	
	[L](4)	-43.81	
[LH <sub>1</sub> ] <sup>-</sup>	[LH <sub>1</sub> ] <sup>-</sup> (1)	7.61	
	[LH <sub>1</sub> ] <sup>-</sup> (2)	7.60	
	[LH <sub>1</sub> ] <sup>-</sup> (3)	-63.29	
	[LH <sub>1</sub> ] <sup>-</sup> (4)	-117.24	
	[LH <sub>1</sub> ] <sup>-</sup> (5)	-63.02	
	[LH <sub>1</sub> ] <sup>-</sup> (6)	-62.40	
	[LH <sub>1</sub> ] <sup>-</sup> (7)	-70.64	
[LH <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	[LH <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> (1)	14.57	
	[LH <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> (2)	12.73	
	[LH <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> (3)	-65.87	
	[LH <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> (4)	-62.61	
[LH <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	[LH <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	21.92	

<sup>[a]</sup> Die großen Energiebeträge liegen in der besonderen Betrachtung der rein elektrostatischen Wechselwirkungen (*Coulomb Wechselwirkungen*) der zwitterionischen Formen begründet, welche linear in die Gesamtspannungsenergie eingehen.

Betrachtet man die Bildungstendenz eines bestimmten Tautomeres innerhalb einer Makrospezies rein unter dem Aspekt der aus den MM Berechnungen erhaltenen  $E_{\text{total Strain}}$ , sollte sich jeweils das Tautomer ausbilden, welches die geringste Gesamtspannungsenergie besitzt. Aus den Ergebnissen der vorangegangenen Molecular Modeling Experimente würde dann folgendes Deprotonierungsschema für den Liganden  $[\text{H}_3\text{sal}_3\text{trap}]^{3+}$  resultieren:

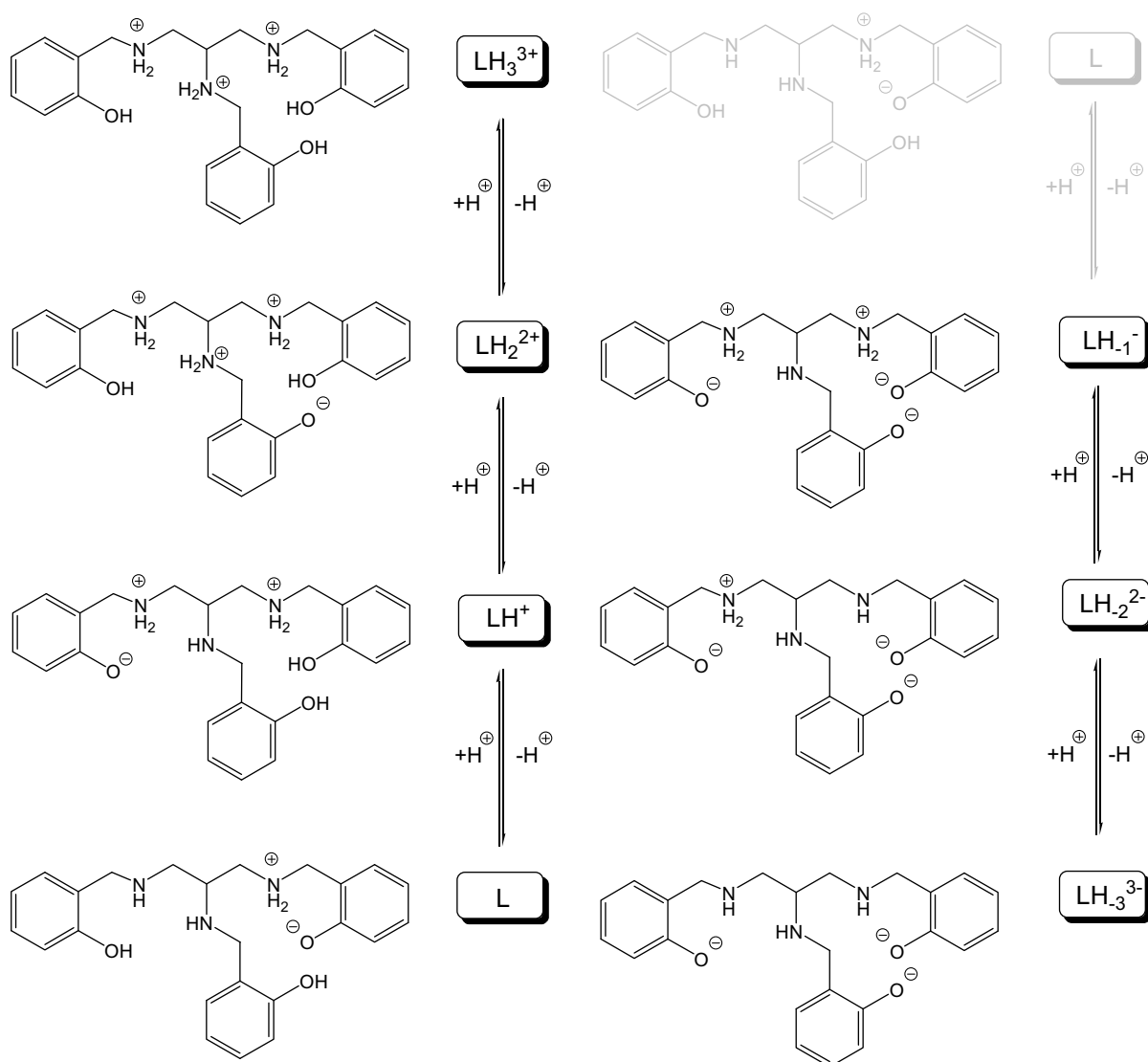


Abb. 97

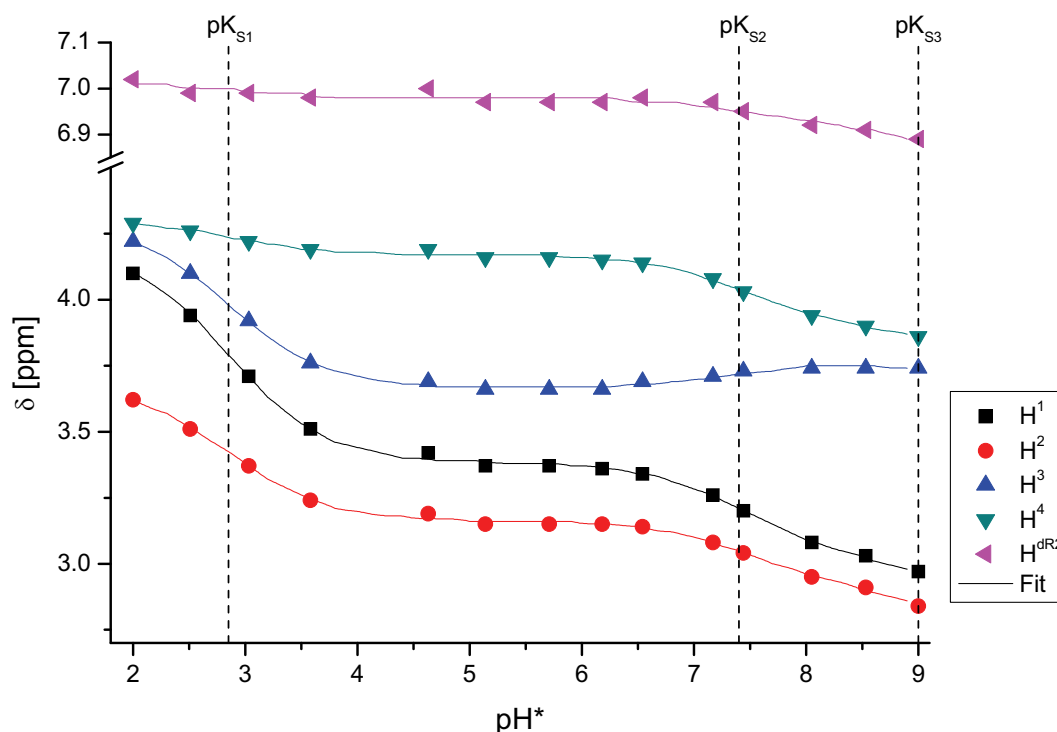
**Hypothetisches Deprotonierungsschema für  $[\text{H}_3\text{sal}_3\text{trap}]^{3+}$  rein basierend auf MM Berechnungen. Es sind immer die Tautomere der Makrospezies dargestellt, die die geringste Gesamtspannungsenergie aufweisen.**

Vergleicht man die Mikrospesies der MM Berechnungen mit dem experimentellen Verlauf der NMR-Titration könnte man diesen wie folgt interpretieren:

Die erste Deprotonierung erfolgt am zentralen Ammoniumstickstoffatom des trap-Rückgrates. Dies ist aus der großen Änderung der chemischen Verschiebung der direkt benachbarten Protonen  $H^1$ ,  $H^{2,2'}$  und  $H^{3,3'}$  ersichtlich. Das so gebildete, an der zentralen Ammoniumfunktion deprotonierte  $[LH_2]^{2+}$  Teilchen könnte sich durch intramolekulare Protonenwanderung von der zentralen Salicyl-OH-Funktion ( $\rightarrow$ Deprotonierung zum Salicylation) zum zentralen Aminstickstoffatom ( $\rightarrow$ Ausbildung eines Ammoniumions) energetisch stark, unter Ausbildung einer zwitterionischen Form, stabilisieren. Die Bildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen an Solvensmoleküle wäre ebenfalls denkbar. Die Tautomerisierungseffekte wären eine Erklärung für die beobachtete Entschirmung der  $H^3$ -Protonensignale im zweiten Puffergebiet. Gleichzeitig mit der Entschirmung der  $H^3$ -Signalgruppe erfolgt eine leichte Entschirmung der Aromatenprotonen des zentralen Salicylringes  $H^{r1}$  und eine Abschirmung der Protonen eines peripheren Salicylringes  $H^{r2}$ . Diese Effekte könnten durch eine Reprotonierung am zentralen Salicylatring und eine Deprotonierung an einem peripheren Salicylring interpretiert werden, die die Bildung der in Abb. 97 dargestellten Mikrospesies für  $[LH]^+$  begünstigen würden. Die starke Abschirmung der Signalgruppen  $H^1$ ,  $H^2$  und  $H^4$  beschreibt die Deprotonierung eines peripheren Ammoniumstickstoffatoms zur formal ungeladen Spezies  $[L]$ . Der nachfolgende Deprotonierungsschritt ist durch starke Abschirmung der Aromatenprotonen gekennzeichnet, so dass eine Deprotonierung an der Salicyl-OH-Funktion, mit anschließender Reprotonierung eines Amins gefolgert werden könnte. Wird die so gebildete  $[LH_{-1}]^-$  Spezies weiter deprotoniert, erfolgt diese an den protonierten peripheren Aminfunktionen zum  $[LH_{-2}]^{2-}$  und letztlich zum  $[LH_{-3}]^{3-}$ .

Die Zuordnung der Deprotonierungskonstanten ist durch die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen und den Umstand der intramolekularen Protonenwanderung nur für die ersten drei  $pK_S$ -Werte möglich. Mittels der Ergebnisse der MM Berechnungen konnten die energetisch günstigsten Mikrospesies identifiziert werden und wurden als Grundlage für die Auswahl der Protonensignale genutzt, die mit NMR-Tit<sup>72</sup> zur Auswertung der NMR-Titration genutzt wurden. Da die Software lediglich in der Lage ist sechs Signale in der Auswertung zu berücksichtigen wurden nur die für die ersten drei Deprotonierungen charakteristischen fünf Signalgruppen betrachtet. Es handelt sich hierbei um die Protonen des trap-Rückgrates  $H^1$ ,  $H^{2,2'}$ ,  $H^{3,3'}$ ,  $H^{4,4'}$  und  $H^{dr2}$  des peripheren Salicylringes. Eine Auswertung mit sechs Resonanzen (zuzüglich  $H^{r2}$ ), oder die Permutation der Signale zur Bestimmung der  $pK_S$ -Werte führte leider zu keinem Ergebnis.

In Abb. 98 ist der Verlauf der berücksichtigten Einzelresonanzen über einen  $\text{pH}^*$ -Bereich von 2-9 dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt den von NMR-Tit berechneten Fit der Einzelresonanzen dar. Das Ergebnis der NMR-Titration ist in Tabelle 54 zusammengefasst, die deutliche Abweichung des zweiten  $\text{pK}_S$ -Wertes im Vergleich zu Potentiometrie ist vermutlich auf die Reduktion der Resonanzen zurückzuführen. In diesem Puffergebiet erfolgt die postulierte Protonenwanderung von der peripheren Salicyl-OH Funktion zum zentralen Salicylsauerstoffatom über das reprotonierte zentralen Ammoniumstickstoffatom. Die Resonanzen des zentralen Salicylringes müssen jedoch in der Auswertung unberücksichtigt bleiben.



**Abb. 98** Chemische Verschiebung  $\delta$  der Signalschwerpunkte der fünf berücksichtigten Einzelresonanzen im Verlauf der NMR-Titration von  $[\text{H}_3\text{sal}_3\text{trap}]^{3+}$  von  $\text{pH}^*=2-9$ . Die durchgezogene Linie ist der aus NMR-Tit berechnete Fit für die jeweilige Resonanz. Die gepunkteten Linien stellen die aus der NMR Titration ermittelten  $\text{pK}_S$ -Werte dar.

**Tabelle 54** Ergebnis der  $pK_S$ -Auswertung der NMR-Titration im Vergleich zur Potentiometrie.

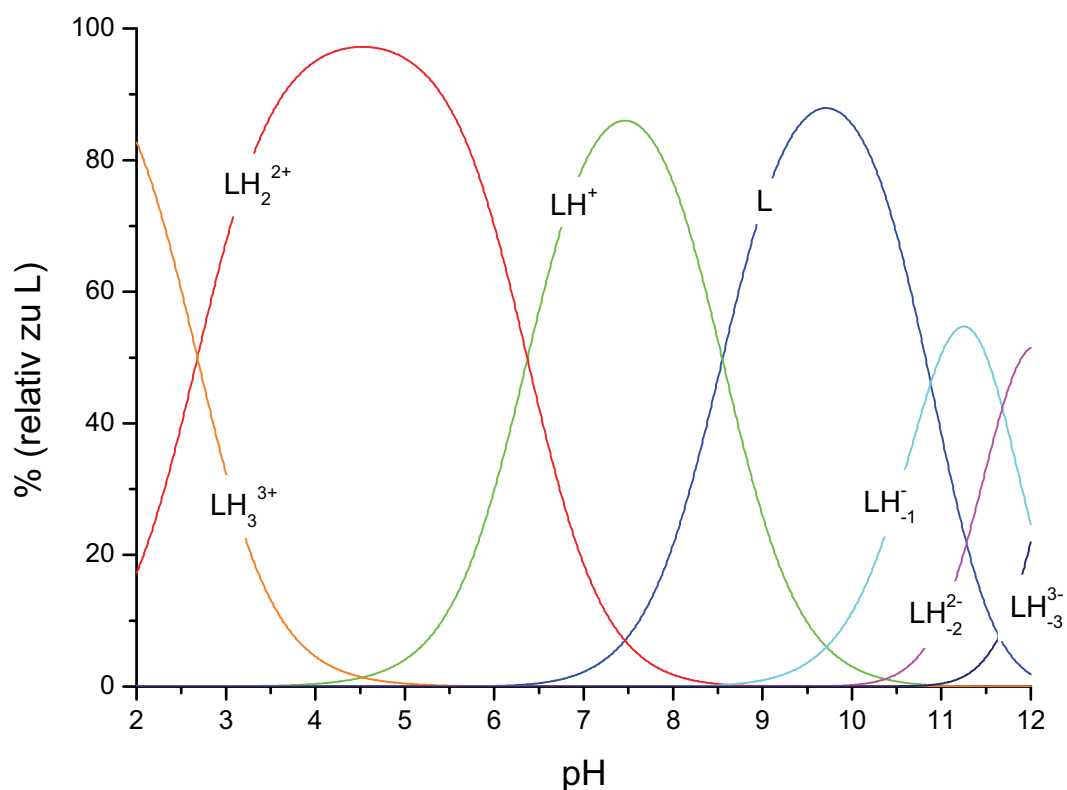
$pK_S$	NMR Titration <sup>[a]</sup>	Potentiometrie <sup>[b]</sup>	Differenz $\Delta$	Zuordnung <sup>[c]</sup>
$pK_{S1}$	2.85(2)	2.6(2)	0.25	$N_I-H$
$pK_{S2}$	7.40(2)	6.38(9)	1.02	$O_p-H$
$pK_{S3}$	9.00(2)	8.55(6)	0.45	$N_p-H$
$pK_{S4}$	-	10.88(6)	-	$O_p-H$
$pK_{S5}$	-	11.69(9)	-	$O_I-H$
$pK_{S6}$	-	12.4(2)	-	$N_p-H$

<sup>[a]</sup> Der angegebene Fehler entspricht der von NMR-Tit ausgegebenen Standardabweichung.

$$^{[b]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

<sup>[c]</sup> Die Zuordnung der  $pK_S$ -Werte zu den Donorfunktionalitäten als Ergebnis der MM Berechnungen.

In nachfolgender Abbildung ist die Teilchenverteilung des Liganden in DMSO/Wasser als Ergebnis der potentiometrischen Titrations dargestellt, die Konstanten wurden Tabelle 52 entnommen.



**Abb. 99** Teilchenverteilung  $[H_3sal_3\text{trap}]^{3+}$ ,  $c_L=0.5$  mmol/l,  $I_{KCl}=0.1$  mol/l,  $T=298$  K,  $pH=2-12$ .

In Abb. 99 ist die berechnete Teilchenverteilung des freien Liganden  $\text{sal}_3\text{trap}$  über einen pH-Bereich von 2-12 dargestellt. Bereits zu Beginn der Teilchenverteilung liegt  $[\text{LH}_3]^{3+}$  zu 20% deprotoniert vor. Die  $[\text{LH}_2]^{2+}$  Spezies erreicht ihr Verteilungsmaximum bei  $\text{pH}=4.5$  mit 96% relativem Anteil und stellt über zwei pH Einheiten die dominierende Spezies. Sukzessive Deprotonierung führt über  $[\text{LH}]^+$  zur formal ungeladenen  $[\text{L}]$  Spezies, welche bei  $\text{pH}=9.7$  mit 90% Anteil vorliegt. Die letzten der Deprotonierungsschritte folgen dicht aufeinander, wobei die vollständig deprotonierte Spezies  $[\text{LH}_3]^{3-}$  bei  $\text{pH}=12$  lediglich zu 20% gebildet wird.

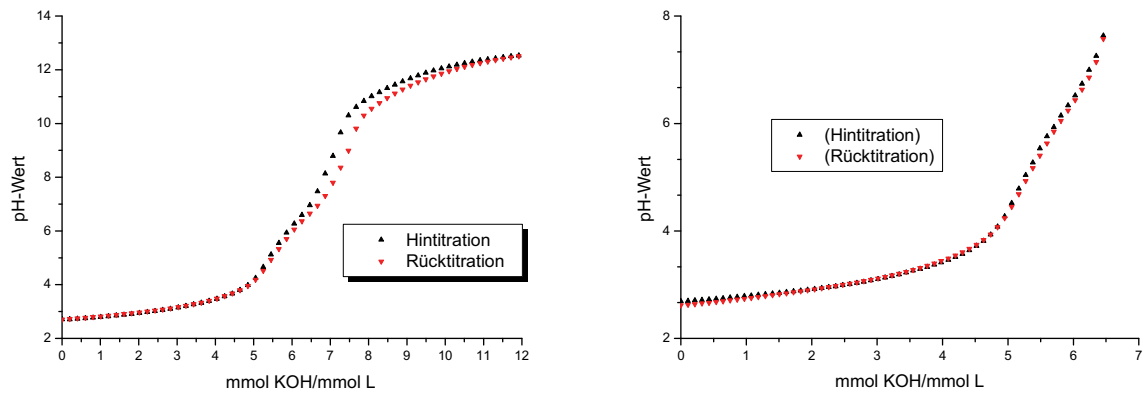
## Metallkomplexe des $\text{sal}_3\text{trap}$

Im Zuge dieser Arbeit wurde die komplexbildenden Eigenschaften des Liganden  $\text{sal}_3\text{trap}$  mit den Übergangsmetallen Eisen(III), Kupfer(II) und Mangan(II) untersucht. Die Stabilitätskonstanten wurden durch potentiometrische Titrations im partiell wässrigen Medium DMSO/Wasser ( $x_{\text{DMSO}}=0.2$ ) bestimmt. Die Einstellung der Gleichgewichte wurde jeweils experimentell durch acidimetrische Rücktitration überprüft. Alle Titrationsexperimente erforderten, bedingt durch die Neigung des Liganden, tautomere Formen auszubilden, für die betrachteten Metalle ungewöhnlich lange Mischzeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung.

## Metallkomplexe mit Kupfer(II)

Zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten des Systems Kupfer(II) :  $\text{sal}_3\text{trap}$  wurden Titrations im Metall zu Ligand Verhältnis 1:1 und 1:2 durchgeführt. Die Äquimolaren Titrations konnten jedoch nicht ausgewertet werden, da eine Gleichgewichtseinstellung, auch über einen beschränkten pH-Bereich, nicht gewährleistet war. Die Experimente mit Überschuss an Ligand konnten bis zu einem pH von 8 durchgeführt werden. Bei höheren pH-Werten erfolgte eine Niederschlagsbildung, die die Gleichgewichtseinstellung verhinderte und somit eine Bestimmung der vollständig deprotonierten Komplexe verhinderte, was in Abb. 100 dargestellt ist.





**Abb. 100** Hin- und Rücktitration von  $\text{Cu}^{2+}$ :sal<sub>3</sub>trap M:L = 1:2,  $c_L=0.5$  mmol/l,  $c_M=0.25$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l,  $T=298$  K,  $x_{\text{DMSO}}=0.2$ , 1400s Mischzeit. Linke Bildhälfte: pH= 2-12 mit deutlicher Hysterese durch Niederschlagsbildung ab pH > 8. Rechte Bildhälfte, Titration bis pH=8, mit vollständiger Gleichgewichtseinstellung.

In nachfolgenden Tabellen sind die Titrationsparameter und die ermittelten Bruttosstabilitätskonstanten einer ausgewählten Titration und die Mittelwerte aus acht unabhängigen Einzelbestimmungen zusammengefasst.

**Tabelle 55** Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden sal<sub>3</sub>trap mit Kupfer(II) in DMSO/Wasser  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  im Verhältnis M:L von 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Cu <sup>2+</sup> : sal <sub>3</sub> trap (M:L=1:2)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Intertelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
[M] <sub>total</sub>	0.25 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	75
pH-Bereich	2.5 - 8.0
Mischzeit	1400 s
log $\beta_{111}$ <sup>[b]</sup>	15.08(6)
log $\beta_{110}$	11.54(3)
log $\beta_{11-1}$	6.27(6)
log $\beta_{11-2}$	-0.64(8)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	0.65915

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}, \quad ^{[c]} \text{ siehe } ^{29} \text{ und } ^{30}$$

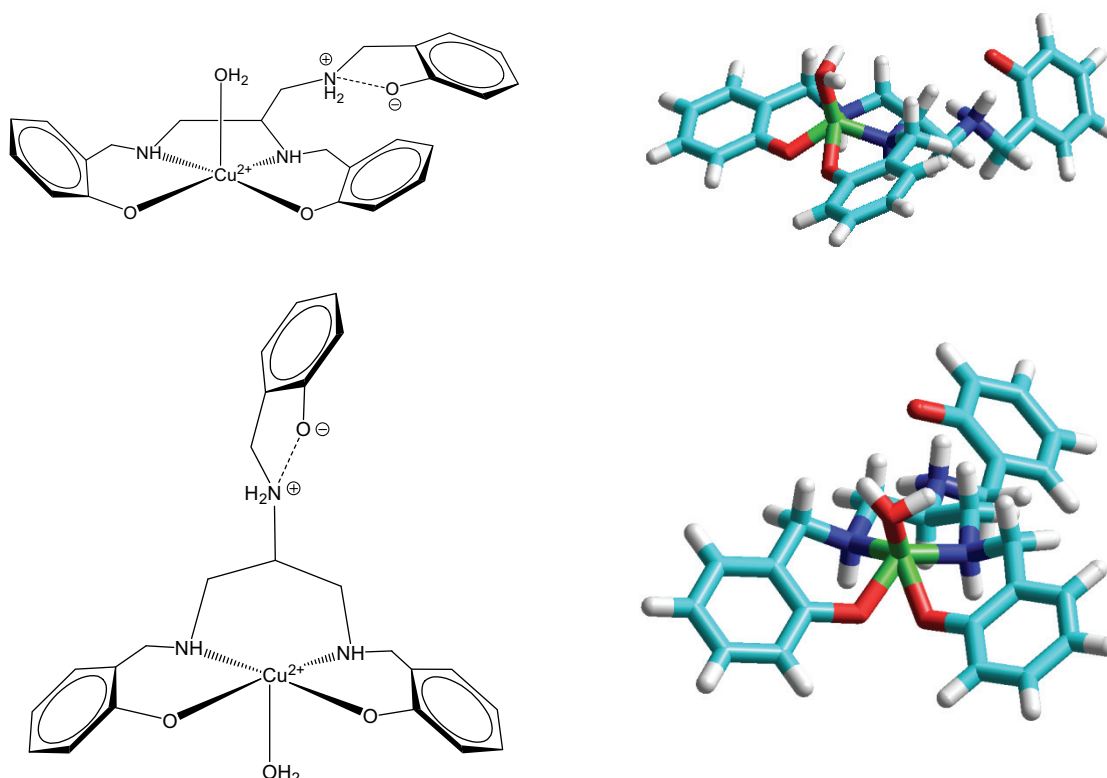
**Tabelle 56** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 8 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden sal<sub>3</sub>trap mit Kupfer(II) in DMSO/Wasser  $x_{\text{DMSO}}=0.2$ , M:L = 1:2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Cu <sup>2+</sup> : sal <sub>3</sub> trap (M:L=1:2)	
log $\beta_{111}$ <sup>[b]</sup>	15.3(2)
log $\beta_{110}$	11.7(1)
log $\beta_{11-1}$	6.5(3)
log $\beta_{11-2}$	0.0(9)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

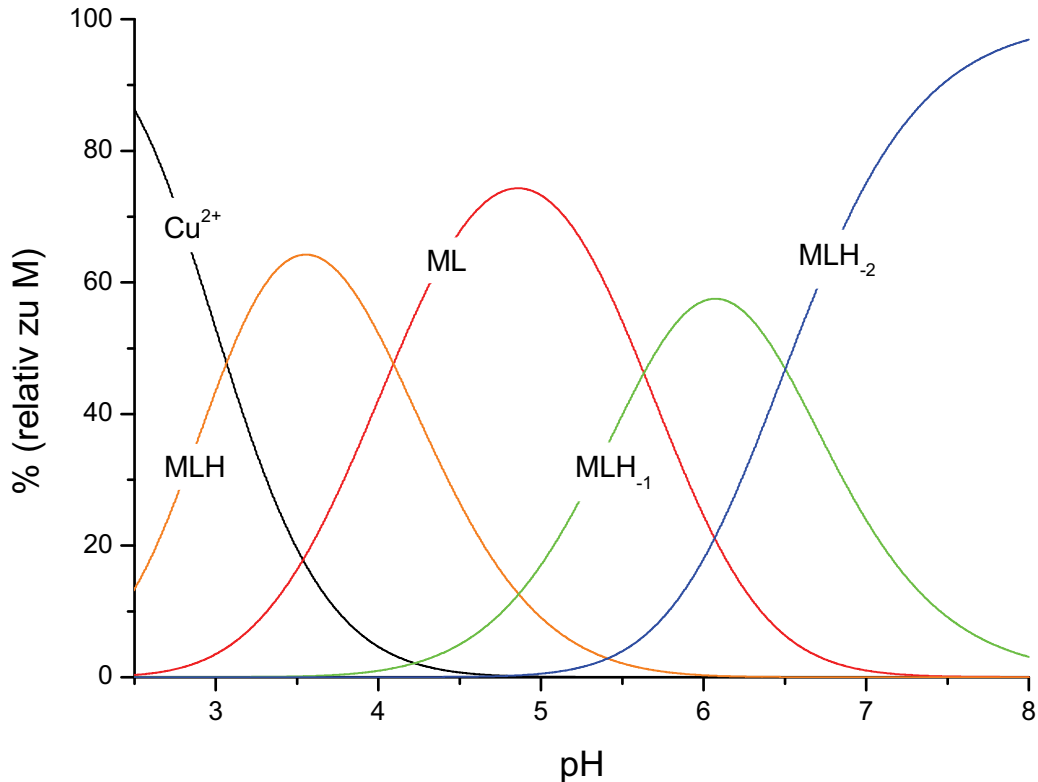
$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

Die Ausbildung dinuklearer Teichen wurde über den gesamten Titrationsverlauf nicht beobachtet. Dieses Koordinationsverhalten steht im Einklang mit dem postulierten Deprotonierungsschema des Liganden. Setzt man voraus, dass die Aminfunktionen nur im nichtprotonierten Zustand zur Komplexbildung befähigt sind, ergeben sich keine Koordinationsnischen die hypothetische  $[M_2LH_x]^{(4+x)+}$  Spezies erlauben. Die Ausbildung von  $[M(LH_x)_2]^{(2+2x)+}$  Komplexen ist aus Gründen der Sterik stark gehindert. Zwei Strukturvorschläge für eine  $[CuLH_2]$  Spezies sind in nachfolgender Abb. 101 dargestellt. Das Kupfer(II)-Kation bindet quadratisch pyramidal in einer N2O3-Mischkoordination an den zweifach deprotonierten Liganden (hier ist das nach MM Berechnungen stabilste Tautomer der  $[LH_2]^{2-}$  Spezies dargestellt). Die fünfte Koordinationsstelle des Kupferzentrums ist durch ein Wassermolekül des Lösemittels besetzt, könnte jedoch auch unbesetzt bleiben, was eine quadratisch planare Anordnung zu Folge hätte. Die Aminfunktionen des peripheren und zentralen Salicylarmes (oder auch zweier peripherer Arme), sowie die noch protonierten Salicylatfunktionen bilden die Koordinationsnische, während der zweite periphere Arm durch eine Wasserstoffbrücke stabilisiert, nicht an der Komplexbildung beteiligt ist.



**Abb. 101** Strukturvorschläge für zwei  $[CuLH_2]$  Spezies. Linke Bildhälfte: Strukturformel, rechte Bildhälfte MM Berechnete Strukturen mit einem quadratisch-pyramidal koordinierenden  $Cu^{2+}$ .

Aus den experimentell bestimmten Bruttostabilitätskonstanten ergibt sich die in Abb. 102 dargestellte, berechnete Teilchenverteilung für das System  $\text{Cu}^{2+} : \text{sal}_3\text{trap}$ .



**Abb. 102** Teilchenverteilung  $\text{Cu}^{2+} : \text{sal}_3\text{trap}$  M:L=1:2, pH=2-8  $c_L=0.5$  mmol/l,  $c_M=0.25$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l, T=298 K.

Die Komplexbildung beginnt bereits unterhalb  $\text{pH}=2.5$  signifikant unter Ausbildung des dreifach positiv geladenen  $[\text{MLH}]^{3+}$  Teilchens, welches bei  $\text{pH}=3.5$  mit 60% Anteil sein Verteilungsmaximum erreicht. Beinahe parallel verläuft die Bildung der  $[\text{ML}]^{2+}$  Spezies, die bei  $\text{pH}=5$  mit 75% relativem Anteil gebildet ist. Sukzessive Deprotonierung bereits ab einem  $\text{pH}$  von 4 führt über das einfach positiv geladene  $[\text{MLH}_{-1}]^+$  Teilchen zur ungeladenen  $[\text{MLH}_{-2}]$  Spezies, die ab  $\text{pH}=7$  die Teilchenverteilung dominiert und bei  $\text{pH}=8$  mit fast 95% Anteil vorliegt. Die Bildung dieser ungeladenen Spezies könnte zu der beobachteten Niederschlagsbildung führen, die die Bestimmung von Stabilitätskonstanten über  $\text{pH}=8$  verhindert.

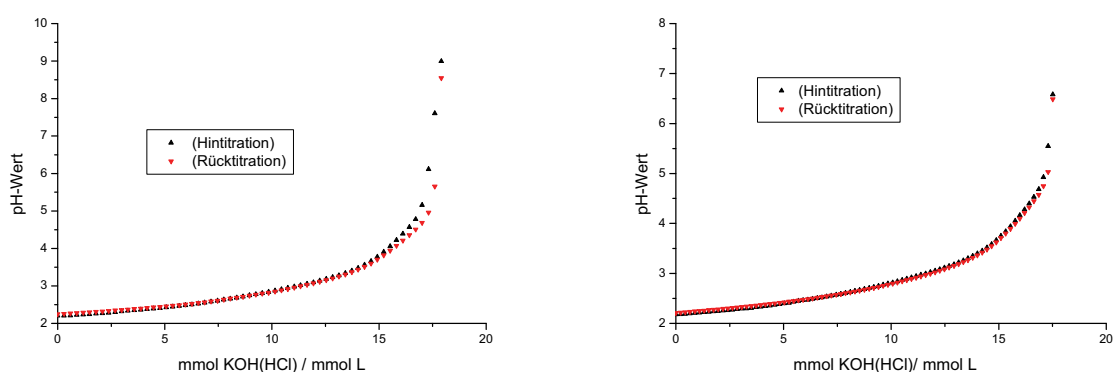
Der Ligand  $\text{sal}_3\text{trap}$  verhält sich sehr ähnlich dem zweifach alkylierten  $\text{sal}_2\text{trap}$ , so dass eine ähnliches Koordinationsmuster über zwei periphere Aminfunktionen (siehe Abb. 101 unten) vermutet werden kann.

Betrachtet man die Titrationskurven der Hin- und Rücktitrationen bei pH-Werten über 8 (Abb. 100 rechte Bildhälfte) ist eine erneute Gleichgewichtseinstellung ab pH=12 zu erkennen, die auf die Bildung der vollständig deprotonierten Spezies  $[\text{MLH}_3]^-$  hindeutet.

## Metallkomplexe mit Eisen(III)

Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten des Systems Eisen(III) mit  $\text{sal}_3\text{trap}$  erfolgte im Metall zu Ligand Verhältnis von 1:1, ebenfalls im partiell wässrigen Medium DMSO/Wasser mit  $x_{\text{DMSO}}=0.2$ . Die Problematik bei der Bestimmung von Stabilitätskonstanten mit Eisen(III) liegt in dessen äußerst hohen Tendenz der Bildung seines Hydroxides mit einem  $\text{pK}_L$  von 40 bereits bei niedrigen pH-Werten. Weiterhin ist bei den potentiometrischen Experimenten zu beachten, dass Eisen(III)-Aquaionen eine recht langsame Wasseraustauschgeschwindigkeit besitzen (das Eisen(III)-*high spin*-Aquaion besitzt eine Geschwindigkeitskonstante von  $10^2\text{s}^{-1}$  für den Wasseraustausch<sup>78</sup>) und somit eine langsame Gleichgewichtseinstellung beobachtet wird.

Eine experimentell ermittelte Mischzeit von 900s pro Punkt stellte sich für die Gleichgewichtseinstellung als ausreichend heraus. Bedingt durch die Ausbildung einer Hysterese in der Hin- und Rücktitrationskurven bei pH-Werten oberhalb sieben (siehe Abb. 103), wurden die Titrationsexperimente lediglich bis zu diesem Punkt ausgewertet. Eine Gleichgewichtseinstellung jenseits pH=7 kann nicht gewährleistet werden, was auf die Ausbildung eines Niederschlages (höchstwahrscheinlich handelt es sich hierbei um Eisen(III)-Hydroxid, aber auch polymere Komplexe könnten diskutiert werden) zurückgeführt werden kann.



**Abb. 103** Hin- und Rücktitration des Systems  $\text{Fe(III)} : \text{sal}_3\text{trap}$ ,  $\text{M:L}=1:1$ ,  $c_{\text{L,M}}=0.5 \text{ mmol/l}$ , bei 900s Mischzeit. Linke Bildhälfte: Titration bis pH=10 mit deutlicher Hysterese. Rechte Bildhälfte: Titration bis pH=7.

Die experimentell ermittelten Stabilitätskonstanten und Bestimmungsparameter sind in nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

**Tabelle 57** Bruttostabilitätskonstanten ( $\log \beta$ ) und Daten einer ausgewählten Titration von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{sal}_3\text{trap}$  in DMSO/Wasser  $x_{\text{DMSO}}=0.2$ ,  $M:L=1:1$ ,  $c_{L,M}=0.5$  mmol/l bei  $T=298$  K,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l mit Standard-Abweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$\text{Fe}^{3+} : \text{sal}_3\text{trap}$ (M:L=1:1)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Intertelektrolyt	0.1 mol/l KCl
$[\text{L}]_{\text{total}}$	0.5 mmol/l
$[\text{M}]_{\text{total}}$	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	80
pH-Bereich	2.5 - 7.0
Mischzeit	900s
$\log \beta_{110}$ <sup>[b]</sup>	12.00(6)
$\log \beta_{11-1}$	8.01(8)
$\log \beta_{11-2}$	3.42(9)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	1.70674

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

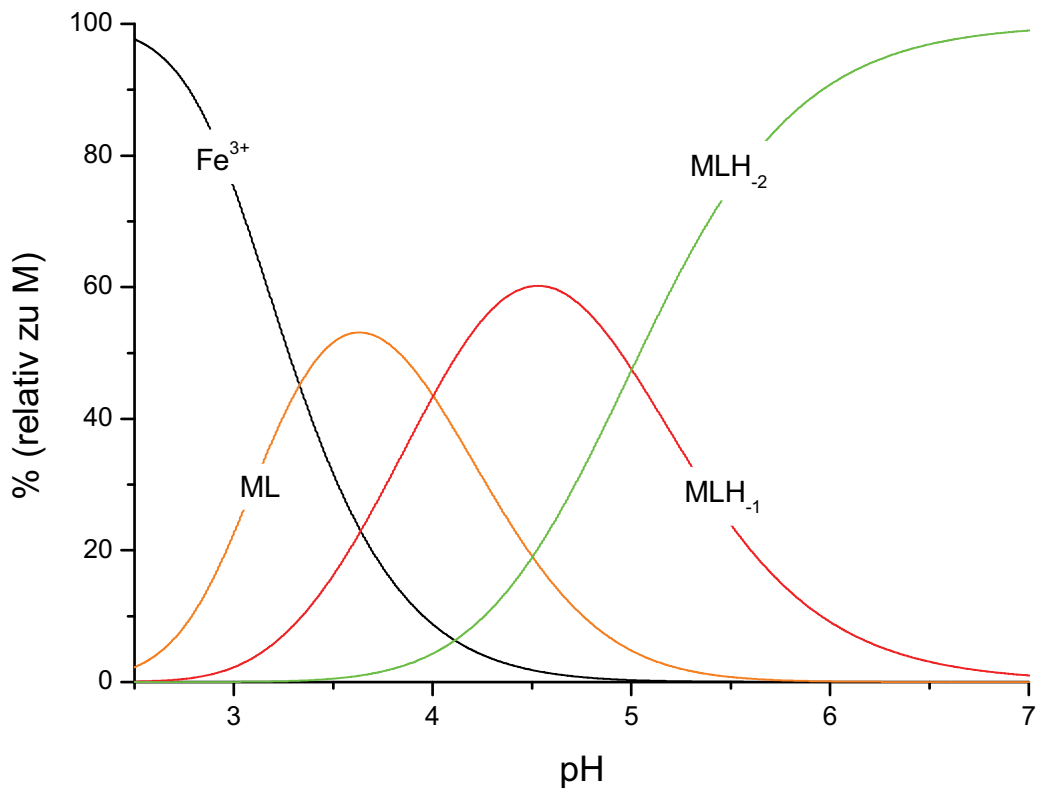
$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z]}{[\text{M}]^x \cdot [\text{L}]^y \cdot [\text{H}]^z}, \quad ^{[c]} \text{ siehe }^{29} \text{ und }^{30}$$

**Tabelle 58** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten ( $\log \beta$ -Werte) aus 4 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden  $\text{sal}_3\text{trap}$  mit Eisen(III) in DMSO/Wasser  $x_{\text{DMSO}}=0.2$ ,  $M:L = 1:1$  bei  $T=298$  K,  $I=0.1$  mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$\text{Fe}^{3+} : \text{sal}_3\text{trap}$ (M:L=1:1)	
$\log \beta_{111}$ <sup>[b]</sup>	11.96(9)
$\log \beta_{110}$	8.0(1)
$\log \beta_{11-1}$	3.3(2)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z]}{[\text{M}]^x \cdot [\text{L}]^y \cdot [\text{H}]^z}$$



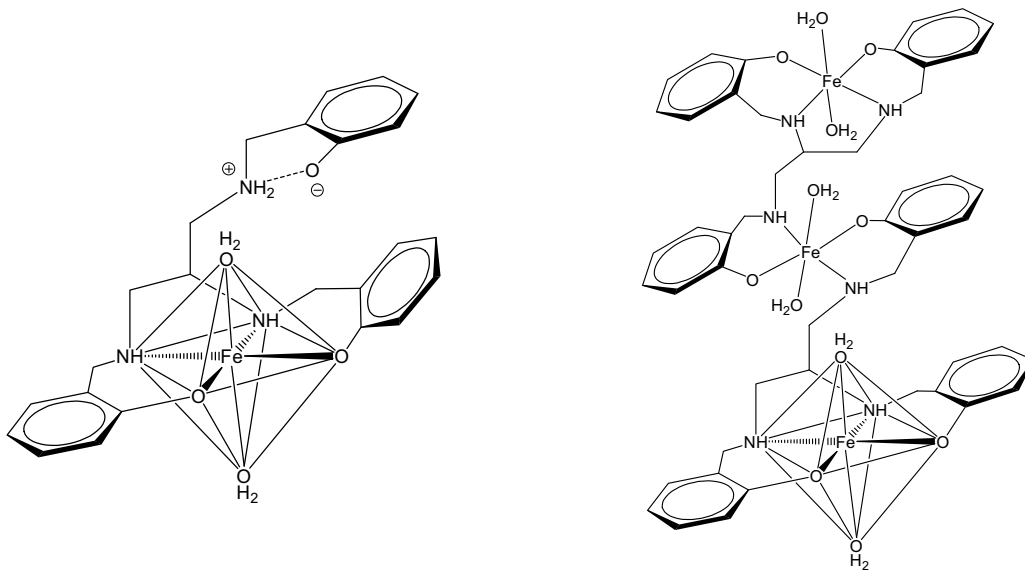
**Abb. 104** Teilchenverteilung  $\text{Fe}^{3+}$  :  $\text{sal}_3\text{trap}$  M:L=1:1, pH=2.5-7  $c_{L,M}=0.5$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l, T=298 K.

In Abb. 104 ist die aus den ermittelten Bruttostabilitätskonstanten errechnete Teilchenverteilung dargestellt.

Die Komplexbildung beginnt unter Ausbildung des dreifach positiv geladenen  $[\text{ML}]^{3+}$  Teilchens, welches bereits ab pH=2.5 zur  $[\text{MLH}_{-1}]^{2+}$  Spezies deprotoniert wird. Der  $[\text{ML}]^{3+}$  Komplex erreicht bei pH=3.6 mit 55% relativem Anteil, der  $[\text{MLH}_{-1}]^{2+}$  Komplex bei pH=4.6 mit 63% Anteil sein Verteilungsmaximum. Die dominierende Spezies, der einfach positiv geladene  $[\text{MLH}_{-2}]^{+}$  Eisenkomplex wird ab einem pH von 3.5 gebildet und erreicht mit fast 100% Anteil bei pH=6.5 sein Maximum.

Ein Strukturvorschlag, begründet auf dem hypothetischen Deprotonierungsschema für einen  $[\text{Fe(III)LH}_2]^{+}$  Komplex ist in Abb. 105 dargestellt. Das Eisen(III)-Kation wird in einer N2O4-Mischkoordination gebunden, wobei zwei Stickstoff- und zwei Salicylatsauerstoffdonoren äquatorial binden, die beiden axialen Positionen durch das Lösemittel besetzt werden. Die Koordination erfolgt über einen peripheren und den zentralen Arm des Liganden, der zweite

periphere Arm ist nicht an der Komplexbildung beteiligt und stabilisiert sich durch Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke.



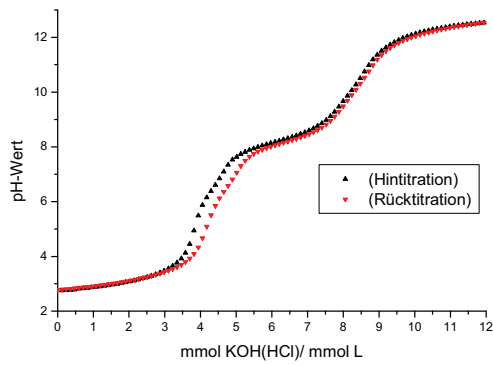
**Abb. 105** Strukturvorschlag für ein  $[\text{Fe(III)LH}_2]^+$  Teilchen (links). Strukturvorschlag für einen mehrkernigen  $[\text{Fe}_3(\text{III})(\text{LH}_3)_2]^{3+}$  Komplex (rechts).

Wie aus obiger Darstellung zu entnehmen ist, besteht aus sterischen Gründen keine Möglichkeit alle sechs Donorfunktionalitäten des Liganden an ein und das selbe Metallzentrum zu binden. Wird die intramolekulare Wasserstoffbrücke durch Deprotonierung geöffnet, bietet sich die Möglichkeit polynukleare Komplexe, wie beispielsweise die  $[\text{Fe}_3(\text{LH}_3)_2]^{3+}$ -Spezies zu diskutieren. Diese  $[\text{M}_3\text{L}_2\text{H}_6]^{3+}$  Spezies war in alle Teilchenmodelle integrierbar, trat aber nur am Ende des betrachteten pH-Bereichs als „minor species“ mit zu großer Standardabweichung auf, so dass für dieses Teilchen keine Stabilitätskonstante bestimmt werden konnte.

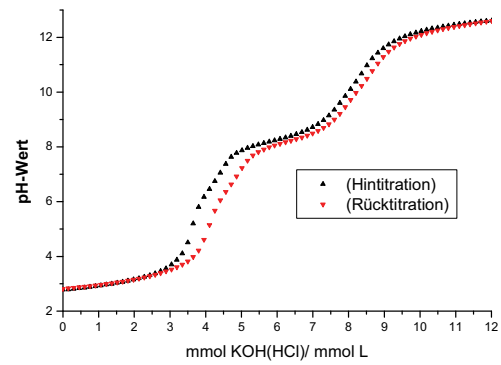
## Metallkomplexe mit Mangan(II)

Das koordinationschemische Verhalten des Systems Mangan(II) und  $\text{sal}_3\text{trap}$  konnte leider nicht aufgeklärt werden. Alle Titrationsexperimente konnten trotz Variation der Titrationsparameter (Metall zu Ligand Verhältnis, Mischzeit, eingeschränkter pH-Bereich) nicht ausgewertet werden, da eine Gleichgewichtseinstellung nicht gewährleistet werden konnte. In nachfolgender (Abb. 106) sind verschiedene Hin- und Rücktitrationen zur Verdeutlichung der Gleichgewichtsproblematik zusammengestellt.

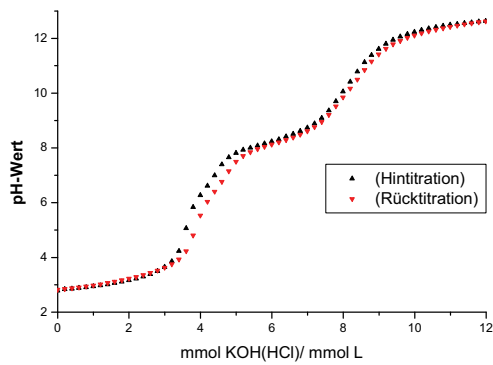




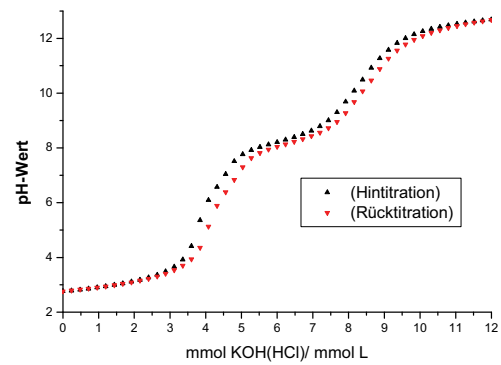
**Mn<sup>2+</sup>:sal<sub>3</sub>trap, M:L=1:1, c<sub>L,M</sub>=0.5 mmol/l, I<sub>KCl</sub>=0.1 mol/l, T=298 K, 720s Mischzeit, pH=2-13.**



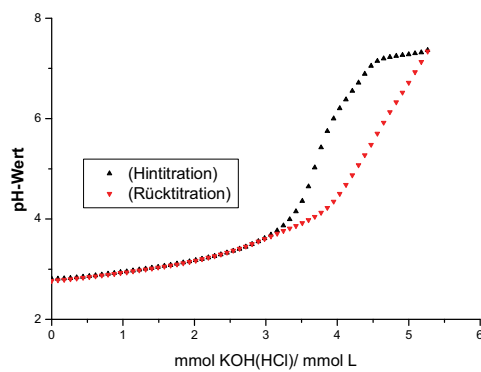
**Mn<sup>2+</sup>:sal<sub>3</sub>trap, M:L=1:1, c<sub>L,M</sub>=0.5 mmol/l, I<sub>KCl</sub>=0.1 mol/l, T=298 K, 900s Mischzeit, pH=2-13.**



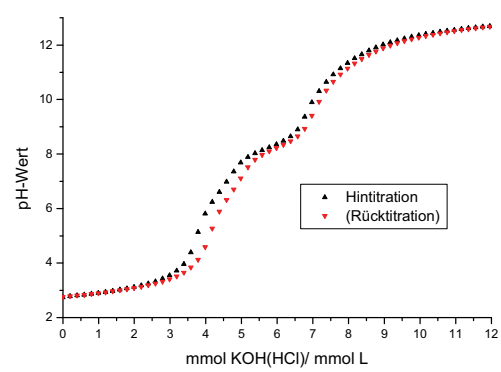
**Mn<sup>2+</sup>:sal<sub>3</sub>trap, M:L=1:1, c<sub>L,M</sub>=0.5 mmol/l, I<sub>KCl</sub>=0.1 mol/l, T=298 K, 1400s Mischzeit, pH=2-13.**



**Mn<sup>2+</sup>:sal<sub>3</sub>trap, M:L=1:1, c<sub>L,M</sub>=0.5 mmol/l, I<sub>KCl</sub>=0.1 mol/l, T=298 K, 1700s Mischzeit, pH=2-13.**



**Mn<sup>2+</sup>:sal<sub>3</sub>trap, M:L=1:1, c<sub>L,M</sub>=0.5 mmol/l, I<sub>KCl</sub>=0.1 mol/l, T=298 K, 1700s Mischzeit, pH=2-8.**



**Mn<sup>2+</sup>:sal<sub>3</sub>trap, M:L=1:2, c<sub>L</sub>=0.5 mmol/l, c<sub>M</sub>=0.25 mmol/l, I<sub>KCl</sub>=0.1 mol/l, T=298 K, 600s Mischzeit, pH=2-13.**

Abb. 106

Verschiedene Hin- und Rücktitrationen zur Verdeutlichung der Gleichgewichtsproblematik des Systems Mn(II) : sal<sub>3</sub>trap bei unterschiedlichen Titrationsbedingungen.

Wie der Abbildung zu entnehmen beobachtet man in allen Experimenten die Ausbildung einer Hysterese im pH Bereich zwischen pH=3 und pH=8. Interessanterweise beobachtet man unterhalb, als auch oberhalb dieses Bereichs einen Gleichgewichtszustand. Die Auswertung der titrimetrischen Ergebnisse, auch ausschnittsweise, führten zu keinem Ergebnis, so dass an dieser Stelle keine Stabilitätskonstanten bestimmt werden konnten.

## Vergleich der Metallkomplexe

Ein direkter Vergleich der Bruttostabilitätskonstanten des Liganden sal<sub>3</sub>trap mit den Übergangsmetallen Kupfer(II) und Eisen(III) ist in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

**Tabelle 59** Vergleich der Bruttostabilitätskonstanten ( $\log \beta_{xyz}$ ) des Liganden sal<sub>3</sub>trap mit den Übergangsmetallen Cu<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup>.

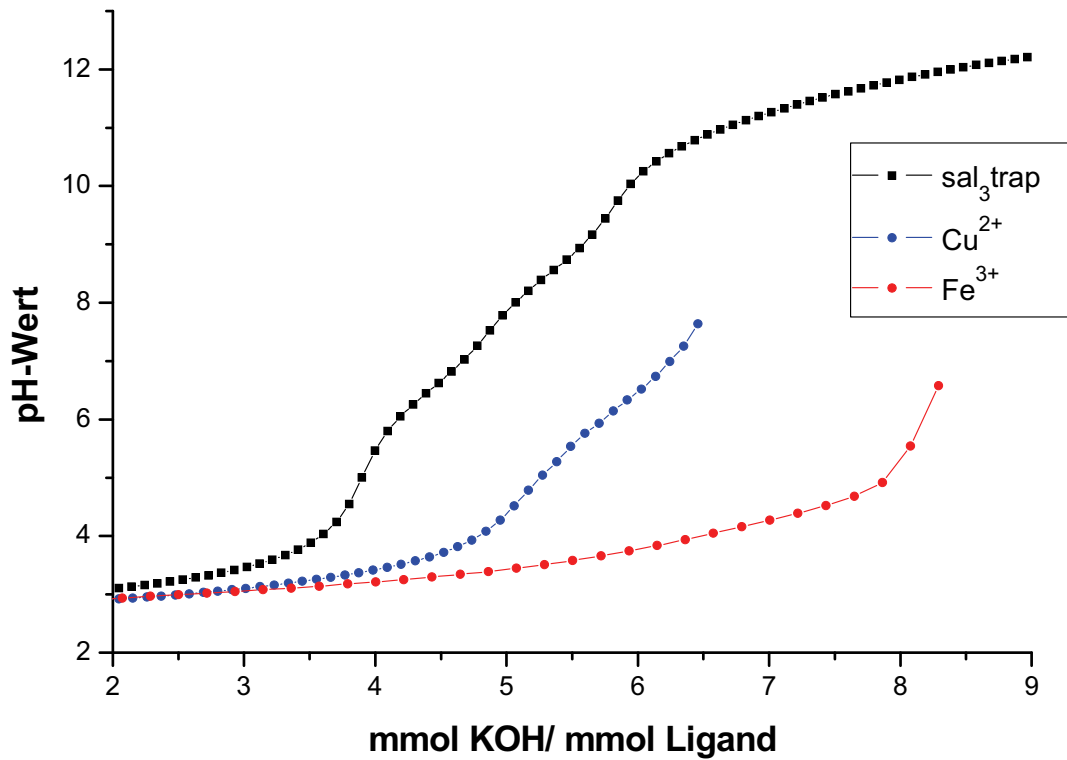
$\log \beta_{xyz}$ <sup>[a]</sup>	Cu <sup>2+</sup> : sal <sub>3</sub> trap	pK <sub>S</sub>	Fe <sup>3+</sup> : sal <sub>3</sub> trap	pK <sub>S</sub>
$\log \beta_{111}$	15.3(2)	3.6		
$\log \beta_{110}$	11.7(1)	5.2	11.96(9)	4.0
$\log \beta_{11-1}$	6.5(3)	6.5	8.0(1)	4.7
$\log \beta_{11-2}$	0.0(9)		3.3(2)	

$$^{[a]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

Der Vergleich der Bruttostabilitätskonstanten zeigt eine deutliche Stabilisierung der deprotonierten Eisenkomplexe um 1.3 pK-Einheiten für den [MLH<sub>1</sub>]<sup>2+</sup> bzw. 3.3 pK-Einheiten für den [MLH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Dieser Anstieg der Stabilitätskonstanten lässt sich durch die hohe Sauerstoffaffinität des nach dem HSAB-Prinzip härteren Eisenkations erklären. Eine N3O3-Mischkoordination ist für das harte d<sup>5</sup>-Eisen(III)-Kation wesentlich günstiger als für das weiche d<sup>9</sup>-Kupfer(II)-Kation, was sich vor Allem bei den deprotonierten Spezies (durch voranschreitende Deprotonierung der OH-Funktionen) zeigt. Die Vororientierung des Ligandgerüsts spielt hierbei, bedingt durch die freie Drehbarkeit der Salicylreste eine untergeordnete Rolle.

Die Eisenkomplexe reagieren erwartungsgemäß um 1.2 bis 1.8 pK-Einheiten saurer als die korrespondierenden Kupferkomplexe. Eine deutliche *Jahn-Teller* Stabilisierung des d<sup>9</sup>-Kupferkations ist nicht erkennbar. Da der reine Vergleich der Stabilitätskonstanten allein keine Aussage über die Stärke der Komplexbildung erlaubt, wird als Maß die Größe der pH-Absenkung der Metalltitrationskurve gegenüber der des freien Liganden angenommen. In Abb. 107 ist die pH-Absenkung der Metalltitrationen gegenüber dem freien Liganden

dargestellt, wobei die Eisen(III)-Titrationskurve erwartungsgemäß die größte Absenkung erfährt somit die stärkste Komplexbildung mit dem Liganden sal<sub>3</sub>trap zeigt.



**Abb. 107** Darstellung der pH-Absenkung der gemessenen Titrationskurven der Metalltitrationen gegen die Titrationskurve des freien Liganden in DMSO/Wasser  $x_{\text{DMSO}}=0.2$ ,  $c_{\text{M,L}} = 0.5 \text{ mmol/l}$ ,  $I_{\text{KCl}}=0.1 \text{ mol/l}$ ,  $T=298 \text{ K}$ .

Das Ligandensystem sal<sub>3</sub>trap favorisiert durch seinen N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Donorsatz das Eisen(III)-Kation und bildet sehr stabile Monokomplexe im sauren bis neutralen pH-Bereich aus. Oberhalb pH=7 konnten keine Stabilitätsdaten bestimmt werden, da durch Niederschlagsbildung die Gleichgewichtsbedingung nicht mehr erfüllt wurde. Die Zusammensetzung der gebildeten Niederschläge konnte nicht eindeutig bestimmt werden, hier sind Hydroxidniederschläge, ungeladene Spezies, oder auch polymere Teilchen denkbar.

### 3.3.1.3 Der Ligand N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [sal<sub>2</sub>etab] in Lösung

Das kleinste isolierte Salicylderivat des 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutans wurde bedingt durch die recht geringen Ligandmengen, welche zur Verfügung standen, lediglich auf seine koordinationschemischen Eigenschaften mit dem Übergangsmetall Kupfer(II) hin untersucht. Zuvor wurden die Protonierungskonstanten des vierfach protonierten [H<sub>4</sub>sal<sub>2</sub>etab]<sup>4+</sup> im partiell wässrigen Medium DMSO/Wasser (x<sub>DMSO</sub>=0.2) bestimmt.

Die Protonierungskonstanten wurden analog den vorherigen Experimenten durch die Methode der potentiometrische Titration bestimmt. In nachfolgender Tabelle 60 sind die Titrationsparameter, sowie die ermittelten pK<sub>S</sub>-Werte zusammengestellt.

**Tabelle 60** pK<sub>S</sub> Werte und Daten einer ausgewählten Titration von sal<sub>2</sub>etab in DMSO/Wasser x<sub>DMSO</sub>=0.2 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

pK <sub>S</sub> sal <sub>2</sub> etab	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Intertelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	81
pH-Bereich	2.5 – 13.0
Mischzeit	240 s
pK <sub>S1</sub> <sup>[b]</sup>	< 2
pK <sub>S2</sub>	3.7(1)
pK <sub>S3</sub>	6.86(9)
pK <sub>S4</sub>	8.74(9)
pK <sub>S5</sub>	10.77(9)
pK <sub>S6</sub>	11.85(9)
σ <sup>[c]</sup>	1.75415

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

<sup>[b]</sup> für H<sub>x</sub>L gilt: pK<sub>Si</sub> = - log K<sub>Si</sub>;  $K_{Si} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

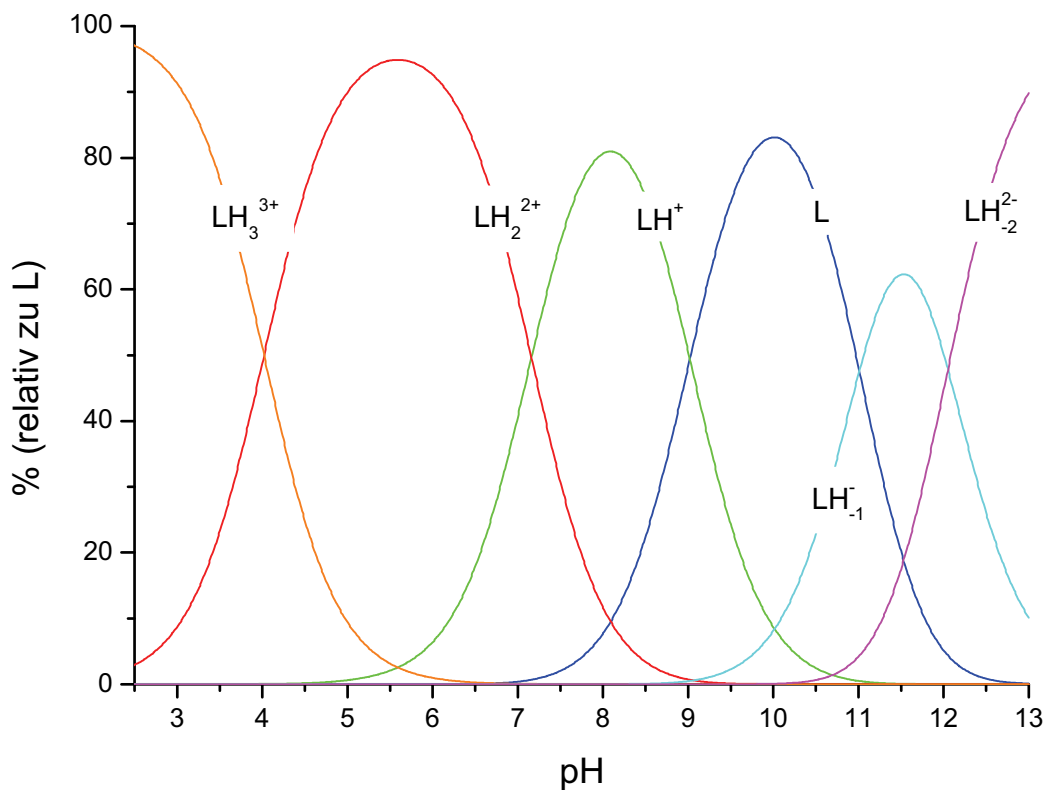
**Tabelle 61** Mittelwerte der  $pK_S$ -Werte aus 6 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden  $sal_2etab$  in DMSO/Wasser bei  $T=298\text{ K}$ ,  $I=0.1\text{ mol/l}$  KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$pK_S\ sal_2etab$	
$pK_{S1}^{[b]}$	< 2
$pK_{S2}$	4.0(1)
$pK_{S3}$	7.2(1)
$pK_{S4}$	9.0(1)
$pK_{S5}$	11.0(1)
$pK_{S6}$	12.0(1)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \text{für } H_xL \text{ gilt: } pK_{Si} = -\log K_{Si}; K_{Si} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$$

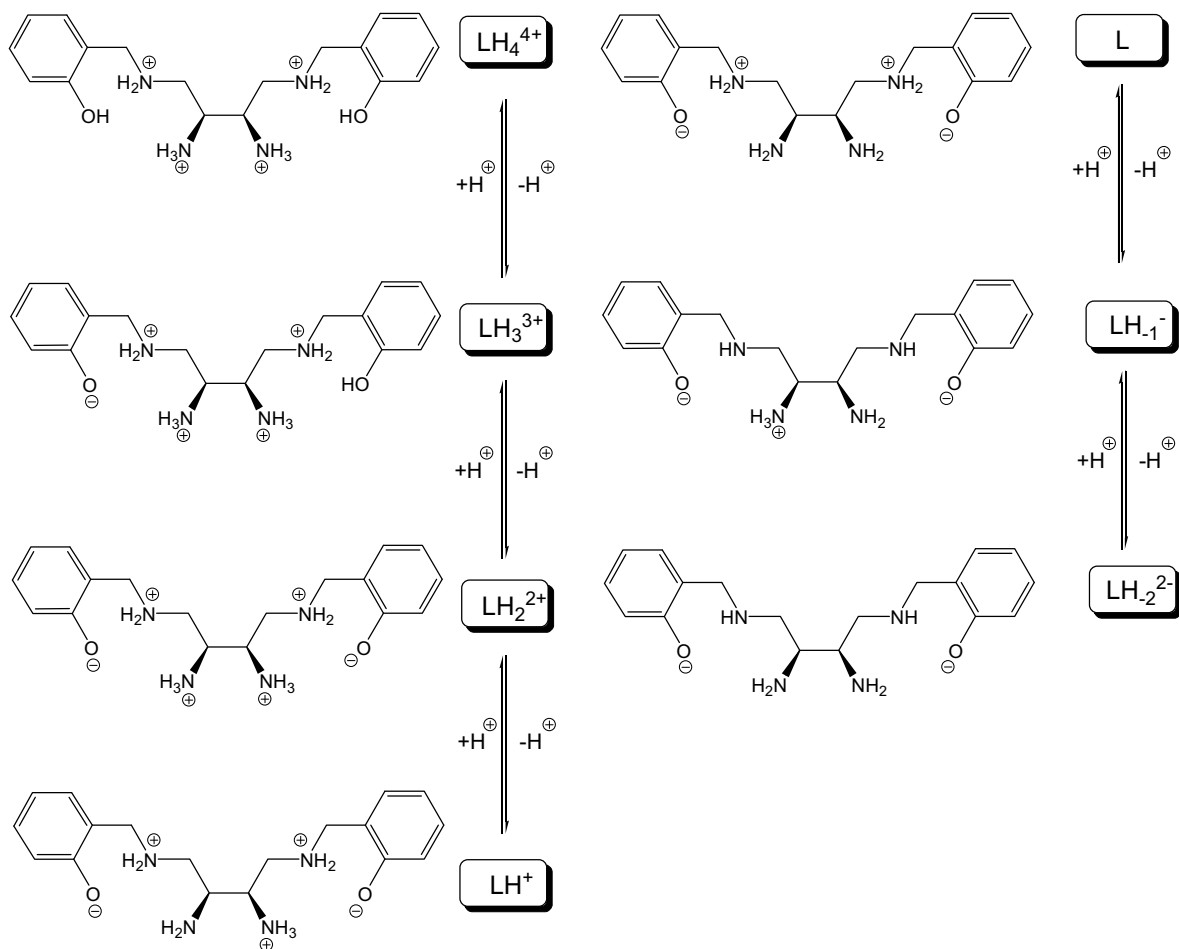
Der Ligand besitzt sechs  $pK_S$ -Werte, wobei  $pK_{S1}$  zu sauer ist um potentiometrisch bestimmt zu werden.



**Abb. 108** Teilchenverteilung  $[H_3sal_4etab]^{3+}$ ,  $c_L=0.5\text{ mmol/l}$ ,  $I_{KCl}=0.1\text{ mol/l}$ ,  $T=298\text{ K}$ ,  $pH=2.5-13.0$ .

Wie aus obiger Teilchenverteilung ersichtlich ist, liegt der Ligand zu Beginn bereits vollständig als einfach deprotonierte  $[LH_3]^{3+}$  Spezies vor. Über einen pH-Bereich von 4.5 bis 7 dominiert das zweifach protonierte  $[LH_2]^{2+}$  Teilchen, welches bei pH=5.5 mit 98% relativem Anteil sein Verteilungsmaximum erreicht. Die Bildung der einfach protonierten  $[LH]^+$  Spezies beginnt ab pH=5 und erreicht bei pH=8 knapp 80% Anteil. Das ungeladene  $[L]$  Teilchen wird ab pH=7 gebildet und erreicht sein Verteilungsmaximum mit ca. 85% Anteil bei pH=10. Sukzessive Deprotonierung führt über die  $[LH_{-1}]^-$  Spezies zum vollständig deprotonierten  $[LH_{-2}]^{2-}$ , welches die Teilchenverteilung ab pH=12.5 dominiert.

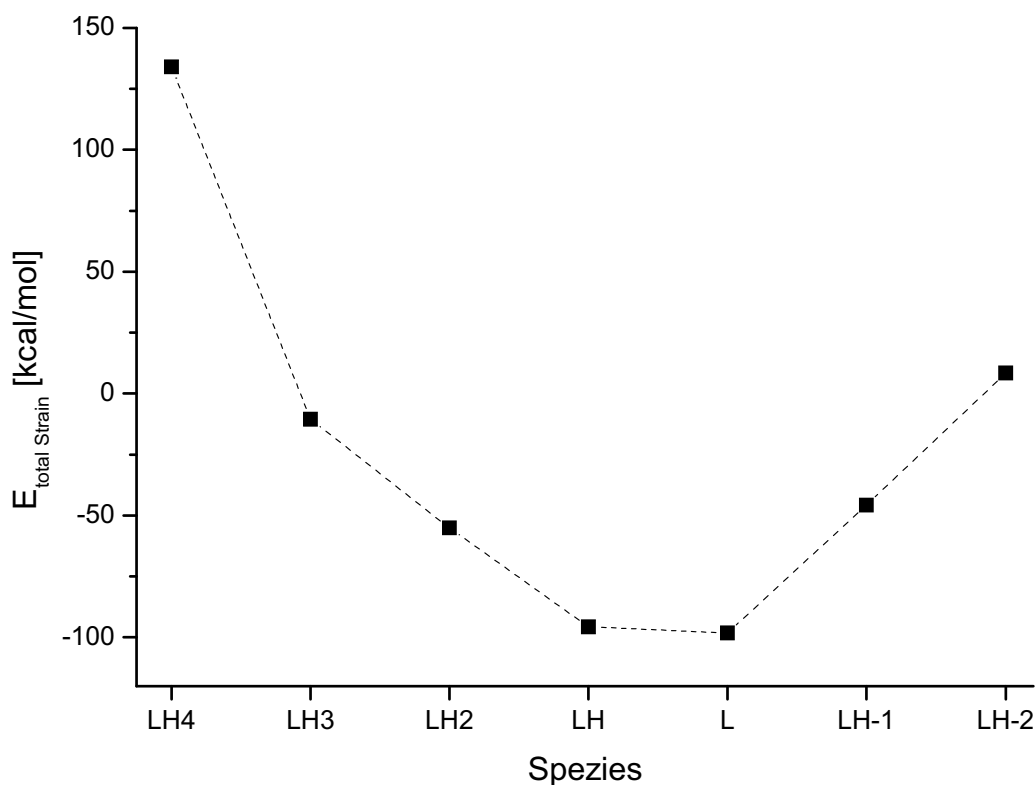
Analog den Berechnungen für den Liganden  $[H_3sal_3trap]^{3+}$  wurden für  $[H_4sal_2etab]^{4+}$  Molecular Modeling Experimente durchgeführt. Die 22 möglichen Tautomere wurden bezüglich der geringsten Gesamtspannungsenergie  $E_{total\ Strain}$  hin optimiert. Setzt man voraus, dass sich das Tautomer einer Spezies ausbildet, welches die geringste Spannungsenergie besitzt, ergibt sich das in Abb. 109 dargestellte Deprotonierungsschema für  $[H_4sal_2etab]^{4+}$ .



**Abb. 109** Hypothetisches Deprotonierungsschema für  $[H_4sal_2etab]^{4+}$  beruhend auf MM Berechnungen. Es sind immer die Tautomere der Makrospezies dargestellt, die die geringste Gesamtspannungsenergie  $E_{total\ Strain}$  aufweisen.

Auch im Falle des  $[\text{H}_4\text{sal}_2\text{etab}]^{4+}$  fällt die starke Favorisierung der zwitterionischen Tautomere auf, die sich durch Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken stabilisieren. Die erste Deprotonierung an einer Salicyl-OH Funktion ist eher unwahrscheinlich (siehe NMR-Titration  $[\text{H}_3\text{sal}_3\text{trap}]^{3+}$ ), da die Acidität der protonierten, primären Aminfunktionen wesentlich höher sind, so dass die erste Deprotonierung an einer Ammoniumfunktion erfolgt. Hier zeigt die gewählte MM Methode, die lediglich die Gesamtspannungsenergie berücksichtigt, ihre Grenzen.

Der Verlauf der Gesamtspannungsenergien ist in Abb. 110 dargestellt, es wurden jeweils die Tautomere einer Spezies dargestellt, welche die geringste  $E_{\text{total Strain}}$  aufweisen. Die Spezies  $[\text{LH}]^+$  und  $[\text{L}]$  sind als zwitterionische Formen energetisch am günstigsten und weisen mit -95.67 und -98.25 kcal/mol die geringsten Gesamtspannungsenergien auf. Sie stellen auch die für die Komplexbildung interessantesten Spezies dar, welche bei pH-Werten zwischen pH=8 und 11 die Teilchenverteilung dominieren.



**Abb. 110** Verlauf der Gesamtspannungsenergien  $E_{\text{total Strain}}$  der energieärmsten Tautomere, bei der Deprotonierung von  $[\text{H}_4\text{sal}_2\text{etab}]^{4+}$ .

## Metallkomplexe mit Kupfer(II)

Zur Aufklärung der Koordinationschemie des Liganden sal<sub>2</sub>etab mit dem Übergangsmetall Kupfer(II) wurden Titrationsexperimente im Metall zu Ligand Verhältnis von 2:1 und 1:1 durchgeführt. Die Titrations mit Überschuss an Metall, zur Forcierung von dinuklearen Komplexen mit zwei Metallkationen an einem Ligandmolekül konnten bedingt durch die Ausbildung von Niederschlägen nicht ausgewertet werden. Lediglich die äquimolaren Ansätze lieferten auswertbare Daten zur Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten, wobei hierbei nur bis pH=8 titriert wurde um der Bildung von auftretenden Niederschlägen im alkalischen Bereich entgegenzuwirken.

**Tabelle 62** Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden sal<sub>2</sub>etab mit Kupfer(II) in DMSO/Wasser  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  im Verhältnis M:L von 1:1 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Cu <sup>2+</sup> : sal <sub>2</sub> etab (M:L=1:1)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
[M] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	81
pH-Bereich	2.0 - 8.0
Mischzeit	900s
log $\beta_{111}$ <sup>[b]</sup>	16.46(3)
log $\beta_{110}$	10.53(6)
log $\beta_{11-1}$	2.4(1)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	1.49629

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$\beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x [L]^y [H]^z}$$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

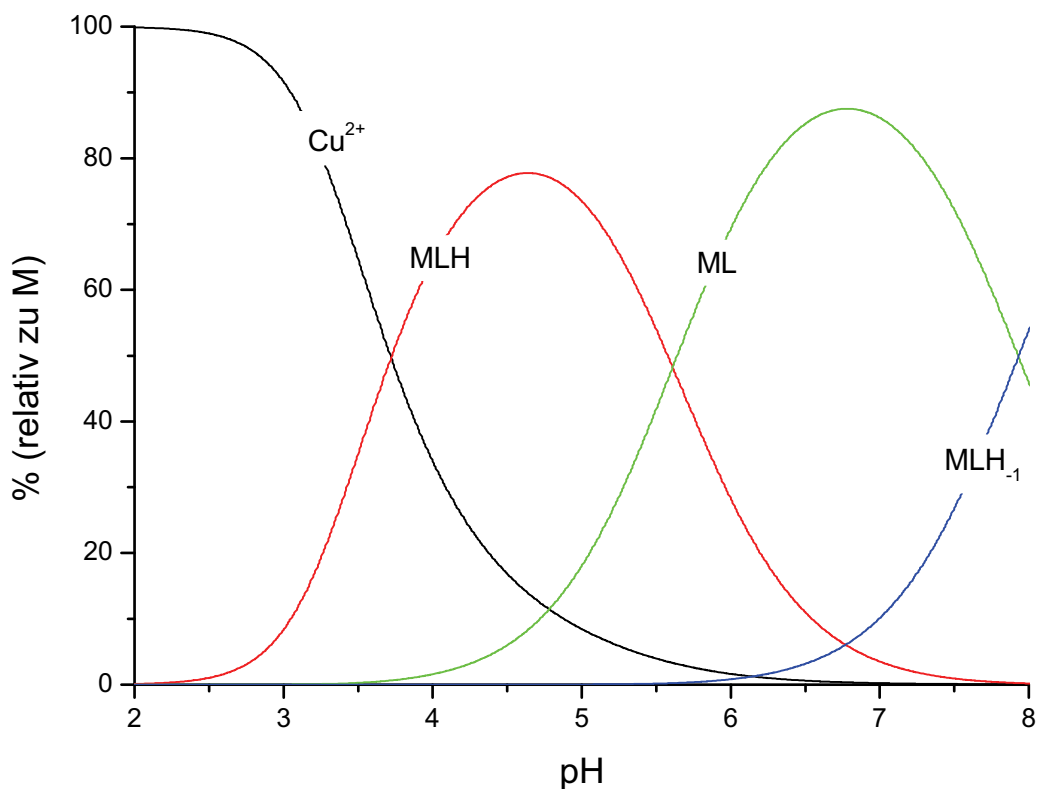


**Tabelle 63** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 6 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden sal<sub>2</sub>etab mit Kupfer(II) in DMSO/Wasser  $x_{\text{DMSO}}=0.2$ , M:L = 1:1 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Cu <sup>2+</sup> : sal <sub>2</sub> etab (M:L=1:1)	
log $\beta_{111}$ <sup>[b]</sup>	16.5(3)
log $\beta_{110}$	10.9(9)
log $\beta_{11-1}$	2.9(8)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$



**Abb. 111** Teilchenverteilung Cu<sup>3+</sup> : sal<sub>2</sub>etab M:L=1:1, pH=2-8 c<sub>L,M</sub>=0.5 mmol/l, I<sub>KCl</sub>=0.1 mol/l, T=298 K.

Die Komplexbildung beginnt ab pH=2.5 unter Ausbildung des einfach protonierten [MLH]<sup>3+</sup> Teilchens, welches bei pH=4.8 sein Verteilungsmaximum mit ca. 80% Anteil erreicht. Die Bildung der zweifach positiv geladenen [ML]<sup>2+</sup> Spezies setzt bei pH=3.5 ein und erreicht bei

pH=7 ihr Maximum mit fast 90% relativem Anteil. Die Deprotonierung des  $[\text{ML}]^{2+}$  Teilchens zum  $[\text{MLH}_{-1}]$  Komplex beginnt bei pH=6 und hat am Ende des betrachteten pH-Bereichs ihr Maximum noch nicht erreicht. Die Ausbildung polynuklearer Teilchen konnte nicht beobachtet werden. Titrationsen oberhalb pH=8 konnten bedingt durch die Bildung von Niederschlägen nicht durchgeführt werden.

Ein Vergleich zu den Titrationsexperimenten mit dem Liganden  $\text{sal}_2\text{trap}$ , zeigt eine deutliche Erhöhung der Basizität der Metallkomplexe, was in Tabelle 64 zusammengefasst dargestellt ist. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann in der Acidität der einzelnen Donorfunktionen als auch in der individuellen Koordinationsgeometrie der Metallkomplexe begründet liegen. Letztere kann besonders im Falle des  $\text{sal}_2\text{etab}$  durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen die Acidität einer Donorfunktion enorm beeinflussen. Ein durch HBB fixiertes Proton kann weniger leicht abgespalten werden, die Acidität sinkt. Die Bildung eines  $[\text{MLH}]^{3+}$  und  $[\text{ML}]^{2+}$  Teilchens kann im Falle des  $\text{sal}_2\text{etab}$  unter Ausbildung zweier durch HBB stabilisierter Ammoniumfunktionen erfolgen, wogegen der Ligand  $\text{sal}_2\text{trap}$  lediglich eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ausbilden kann. Die Kupferkomplexe des Liganden  $\text{sal}_2\text{etab}$  reagieren somit basischer als ihre  $\text{sal}_2\text{trap}$  Analoga.

**Tabelle 64** Vergleich der Bruttostabilitätskonstanten ( $\log \beta_{xyz}$ ) der Liganden  $\text{sal}_2\text{trap}$  und  $\text{sal}_2\text{etab}$  mit den Übergangsmetall  $\text{Cu}^{2+}$ .

$\log \beta_{xyz}^{[a]}$	$\text{Cu}^{2+} : \text{sal}_2\text{trap}$	$\text{pK}_s$	$\text{Cu}^{2+} : \text{sal}_2\text{etab}$	$\text{pK}_s$
$\log \beta_{111}$	15.50(3)	3.2	16.5(3)	5.6
$\log \beta_{110}$	12.27(3)	5.7	10.9(9)	8.0
$\log \beta_{11-1}$	6.60(4)	7.3	2.9(8)	
$\log \beta_{11-2}$	-0.73(5)			

$$^{[a]} \beta_{xyz} = \frac{[\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z]}{[\text{M}]^x \cdot [\text{L}]^y \cdot [\text{H}]^z}$$

### 3.3.1.4 Der Ligand N,N,N,N-Tetra(2-hydroxybenzyl)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [sal<sub>4</sub>etab] in Lösung

Das vollständig alkylierte Derivat des 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutans wurde eingehend auf seine Eigenschaften in Lösung untersucht. Zu Beginn wurden die Deprotonierungskonstanten, anschließend die Bruttostabilitätskonstanten mit den Übergangsmetallen Kupfer(II), Mangan(II) und Eisen(III) bestimmt. Alle Titrationsexperimente wurden analog den vorhergehenden im partiell wässrigen Lösemittel DMSO/Wasser mit Molenbruch  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  durchgeführt.

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die  $pK_S$ -Werte als auch die Bestimmungsparameter einer ausgewählten Titration sowie die Mittelwerte aus acht Einzelbestimmungen.

**Tabelle 65**  $pK_S$  Werte und Daten einer ausgewählten Titration von sal<sub>4</sub>etab bei T=298 K in DMSO/Wasser ( $x_{\text{DMSO}}=0.2$ ), I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

pK <sub>S</sub> sal <sub>4</sub> etab	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Intertelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	1.0 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	101
pH-Bereich	2.5 – 12.0
Mischzeit	180 s
pK <sub>S1</sub> <sup>[b]</sup>	2.17(6)
pK <sub>S2</sub>	2.79(4)
pK <sub>S3</sub>	7.14(2)
pK <sub>S4</sub>	8.78(2)
pK <sub>S5</sub>	10.62(3)
pK <sub>S6</sub>	11.19(3)
pK <sub>S7</sub>	11.67(4)
pK <sub>S8</sub>	11.68(4)
σ <sup>[c]</sup>	0.92383

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

<sup>[b]</sup> für H<sub>x</sub>L gilt:  $pK_{S_i} = -\log K_{S_i}$ ;  $K_{S_i} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$ , <sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

**Tabelle 66** Mittelwerte der  $pK_S$ -Werte aus 8 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden  $sal_4etab$  in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO}=0.2$ ) bei  $T=298$  K,  $I=0.1$  mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

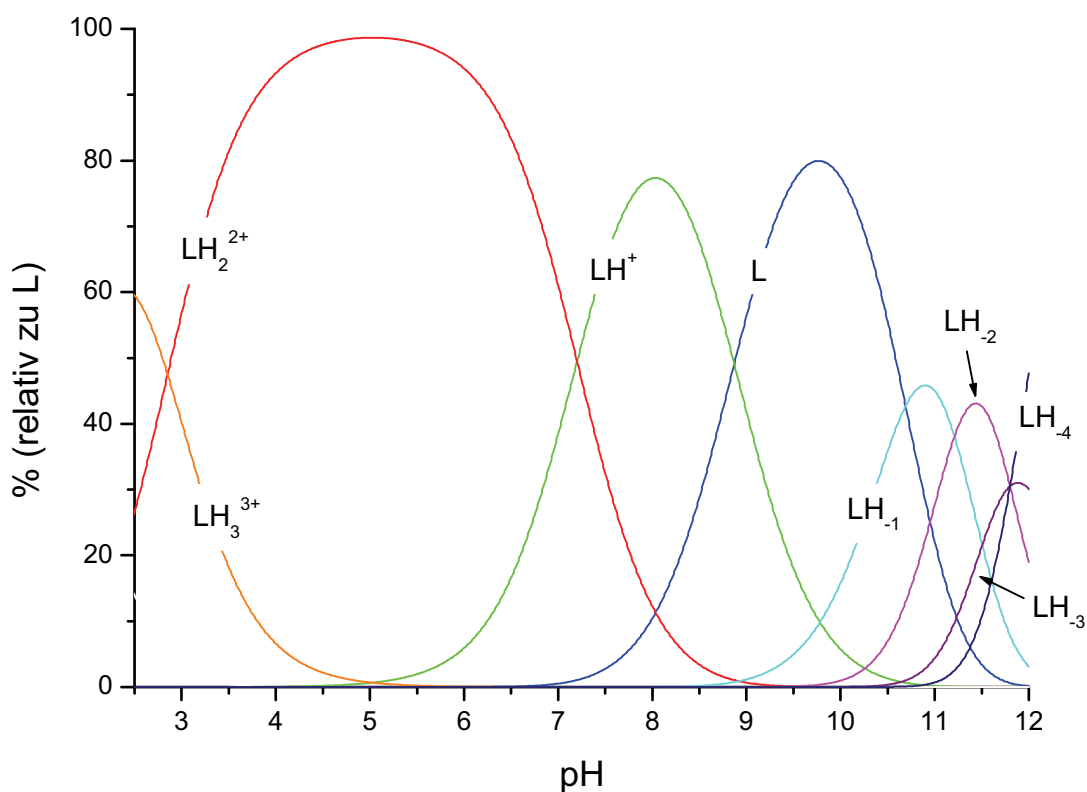
$pK_S$ $sal_4etab$	
$pK_{S1}$ <sup>[b]</sup>	< 2 (1.8(3))
$pK_{S2}$	2.9(2)
$pK_{S3}$	7.2(1)
$pK_{S4}$	8.89(7)
$pK_{S5}$	10.69(7)
$pK_{S6}$	11.2(2)
$pK_{S7}$	11.8(2)
$pK_{S8}$	11.8(2)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \text{für } H_xL \text{ gilt: } pK_{Si} = -\log K_{Si}; K_{Si} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$$

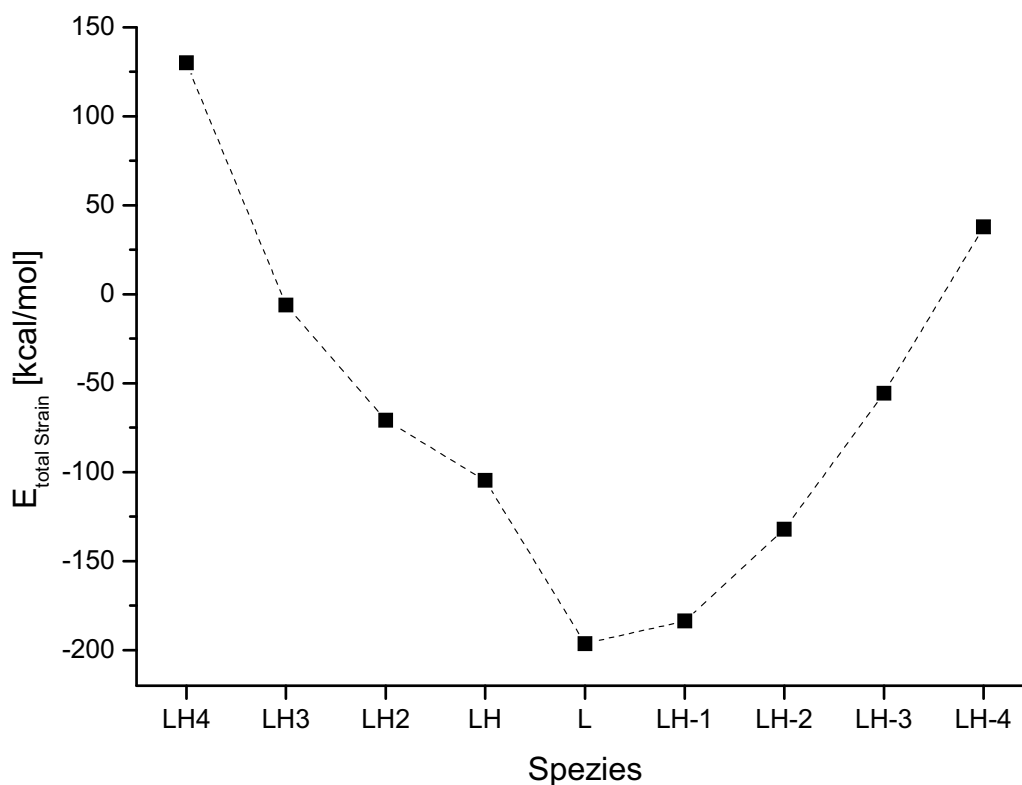
In nachfolgender Abb. 112 ist die errechnete Teilchenverteilung des Liganden  $[H_4sal_4etab]^{4+}$  über einen pH-Bereich von 2.5-12.0 dargestellt.

Zu Beginn der Teilchenverteilung bei  $pH=2.5$  liegt die dreifach protonierte  $[LH_3]^{3+}$  Spezies zu 60% vor. Das dominierende Teilchen im leicht sauren bis neutralen pH-Bereich ist die  $[LH_2]^{2+}$  Spezies, welche über fast vier pH Einheiten die Teilchenverteilung überwiegt und ihr Maximum mit annähernd 100% Anteil bei  $pH=5$  erreicht. Die Bildung des  $[LH]^+$  Teilchens beginnt bereits ab  $pH=5$  erreicht jedoch erst bei  $pH=8$  ihr Maximum mit 76% Anteil. Fortschreitende Deprotonierung führt zur ungeladenen Spezies  $[L]$  deren Bildung ab  $pH=7$  beginnt und ihr Maximum bei  $pH=9.8$  mit 80% relativem Anteil erreicht. Die anschließenden Deprotonierungsschritte erfolgen rasch hintereinander, die gebildeten Spezies  $[LH_{-1}]^-$ ,  $[LH_{-2}]^{2-}$  und  $[LH_{-3}]^{3-}$  erreichen jedoch keine Anteile über 50%. Das vollständig deprotonierte Teilchen  $[LH_{-4}]^{4-}$  tritt ab  $pH=11$  auf und erreicht mit ca. 50% Anteil am Ende der Titration bei  $pH=12$  sein Verteilungsmaximum.



**Abb. 112** Teilchenverteilung  $[\text{H}_4\text{sal}_4\text{etab}]^{4+}$ ,  $c_L=0.5 \text{ mmol/l}$ ,  $I_{\text{KCl}}=0.1 \text{ mol/l}$ ,  $T=298 \text{ K}$ ,  $\text{pH}=2.5\text{-}12.0$ .

Analog den Berechnungen für die Liganden  $[\text{H}_3\text{sal}_3\text{trap}]^{3+}$  und  $[\text{H}_4\text{sal}_2\text{etab}]^{4+}$  wurden für  $[\text{H}_4\text{sal}_4\text{etab}]^{4+}$  Molecular Modeling Experimente durchgeführt. Die 82 möglichen Tautomere wurden bezüglich der geringsten Gesamtspannungsenergie  $E_{\text{total Strain}}$  hin optimiert. Setzt man voraus, dass sich das Tautomer einer Makrospezies ausbildet, welches die laut MM Berechnungen geringste Gesamtspannungsenergie besitzt, ergibt sich das in Abb. 114 dargestellte Deprotonierungsschema für  $[\text{H}_4\text{sal}_4\text{etab}]^{4+}$ . Die berechneten  $E_{\text{total Strain}}$  bewegen sich in einem Bereich von 130.0 bis -196.5 kcal/mol, wie in den vorangestellten MM Berechnungen stellen die zwitterionischen Tautomere die energieärmsten Spezies dar. Der Verlauf der Gesamtspannungsenergie der energetisch günstigsten Tautomere einer Makrospezies ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.



**Abb. 113** Verlauf der Gesamtspannungsenergien  $E_{\text{total Strain}}$  der energieärmsten Tautomere, bei der Deprotonierung von  $[\text{H}_4\text{sal}_4\text{etab}]^{4+}$ .

Eine kritische Betrachtung der MM Ergebnisse und den daraus abgeleiteten hypothetisch vorliegenden Tautomere verdeutlicht die bereits im Falle des  $[\text{H}_3\text{sal}_3\text{trap}]^{3+}$  diskutierte Zuordnungsproblematik der Protonen innerhalb des Moleküls. Durch die auftretenden intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen ist eine Zuordnung eines Protons zu einem definierten Donor (Salicylatsauerstoffatom oder Aminstickstoffatom) nicht möglich. Bei einer Deprotonierungsreaktion kann sich die gebildete Spezies durch intramolekularen Protonentransfer oder Umprotonierung stabilisieren, so dass aus einer formalen Deprotonierung an einer sauren Ammoniumfunktion, ein an einer OH-Funktion deprotoniertes Tautomer resultieren kann.

Nachfolgende Abb. 114 zeigt das auf den Ergebnissen der Molecular Modeling Berechnungen stützende, hypothetische Deprotonierungsschema des Liganden  $\text{sal}_4\text{etab}$ .

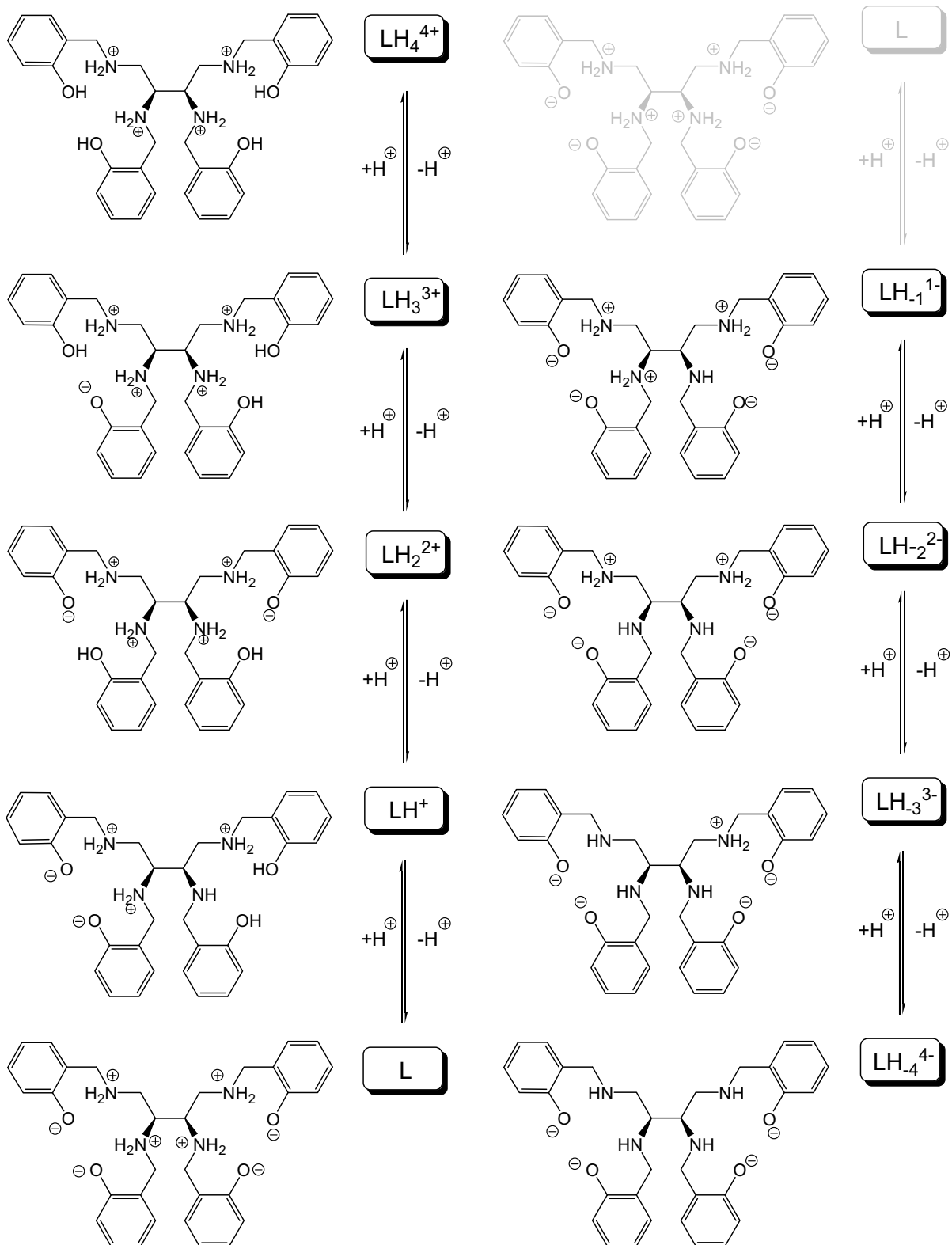


Abb. 114 Hypothetisches Deprotonierungsschema für  $[H_4sal_4etab]^{4+}$  beruhend auf MM Berechnungen. Es sind immer die Tautomere der Makrospezies dargestellt, die die geringste Gesamtspannungsenergie aufweisen.

## Metallkomplexe des $\text{sal}_4\text{etab}$

Die komplexchemische Untersuchung des vollständig alkylierten Tetraaminobutan-derivates umfasste die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten mit den Übergangsmetallen Kupfer(II), Eisen(III) und Mangan(II). Wie zuvor wurden die potentiometrischen Messungen im gemischt wässrigen Medium DMSO/Wasser mit dem Molenbruch  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  durchgeführt. Zur Überprüfung der Gleichgewichtsbedingung wurden acidimetrische Rücktitrationen durchgeführt. Auch im Falle des  $\text{sal}_4\text{etab}$  wurden sehr lange Mischzeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung beobachtet. Dieser Umstand liegt auch hier wahrscheinlich in der hohen Anzahl an möglichen Tautomeren begründet, deren Umwandlungen ineinander oft mit Konformationsänderungen im Ligandgerüst verbunden sind. Diese Neuorientierungen verlaufen im Vergleich zu Protonenübertragungsreaktionen langsam ab.

## Metallkomplexe mit Kupfer(II)

Die Titrationsexperimente wurden im Metall zu Ligand Verhältnis von 1:1 in einem pH-Bereich von 3 bis 8 durchgeführt. Potentiometrische Daten oberhalb  $\text{pH}=8$  konnten aufgrund Niederschlagsbildung nicht gesammelt werden. Die Gleichgewichtseinstellung erforderte ungewöhnlich hohe Mischzeiten von 1400 s pro Punkt, so dass die Titrationsexperimente mit 24 h Dauer nahe an der Grenze der kontinuierlichen Methode liegen und somit die Standardabweichung der Einzelkonstanten, bedingt durch Elektrodenprozesse (Elektrolytausfluss, Potentialkonstanz) entsprechend groß werden.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Titrationsparameter und die ermittelten Bruttostabilitätskonstanten einer ausgewählten Titration sowie die Mittelwerte aus sechs unabhängigen Einzelbestimmungen zusammengefasst.



**Tabelle 67** Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden sal<sub>4</sub>etab mit Kupfer(II) in DMSO/Wasser  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  im Verhältnis M:L von 1:1 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Cu <sup>2+</sup> : sal <sub>4</sub> etab (M:L=1:1)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
[M] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	61
pH-Bereich	3.0 - 8.0
Mischzeit	1400 s
log $\beta_{111}$ <sup>[b]</sup>	16.28(6)
log $\beta_{110}$	12.78(9)
log $\beta_{11-1}$	7.3(1)
log $\beta_{11-2}$	0.0(3)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	0.70898

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}, \quad ^{[c]} \text{ siehe } ^{29} \text{ und } ^{30}$$

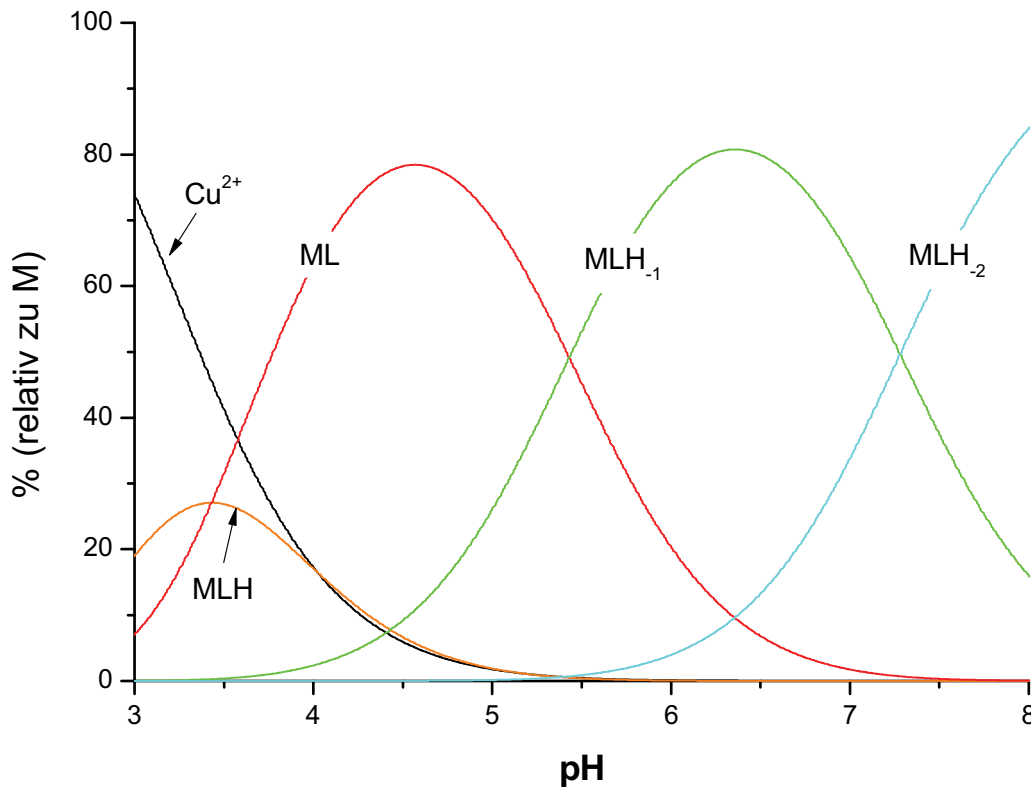
**Tabelle 68** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 6 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden sal<sub>4</sub>etab mit Kupfer(II) in DMSO/Wasser  $x_{\text{DMSO}}=0.2$ , M:L = 1:1 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Cu <sup>2+</sup> : sal <sub>4</sub> etab (M:L=1:1)	
log $\beta_{111}$ <sup>[b]</sup>	16.3(1)
log $\beta_{110}$	12.8(1)
log $\beta_{11-1}$	7.3(2)
log $\beta_{11-2}$	0.1(4)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

Nachfolgende Abb. 115 zeigt die errechnete Teilchenverteilung für das System Kupfer(II) und  $\text{sal}_4\text{etab}$  im Verhältnis 1:1 über einen pH-Bereich von 3 bis 8.



**Abb. 115** Teilchenverteilung  $\text{Cu}^{2+}$  :  $\text{sal}_4\text{etab}$  M:L=1:1, pH=3-8  $c_{\text{M,L}}=0.5$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l, T=298 K.

Die Komplexbildung beginnt unter Ausbildung des dreifach positiv geladen  $[\text{MLH}]^{3+}$  Teilchens, welches zugunsten des  $[\text{ML}]^{2+}$  Komplexes deprotoniert wird. Die protonierte  $[\text{MLH}]^{3+}$  Spezies erreicht ihr Verteilungsmaximum von lediglich 28% bei einem pH von 3.5. Das nachfolgende  $[\text{ML}]^{2+}$  Teilchen dominiert die Verteilung über zwei pH-Einheiten und erreicht bei pH=4.5 mit 80% Anteil sein Verteilungsmaximum. Die Bildung der einfach positiv geladenen  $[\text{MLH}_1]^+$  Spezies beginnt bereits bei pH=3.5 und durchläuft ihr Maximum von 82% Anteil bei pH=6.5. Das ungeladene  $[\text{MLH}_2]$  Teilchen bildet sich bei pH=5.5 und dominiert die Teilchenverteilung ab pH=7.5. Dieser ungeladene Komplex kann der Grund für die beobachtete Niederschlagsbildung darstellen, die potentiometrische Messungen oberhalb pH=8 verhinderte.

## Metallkomplexe mit Eisen(III)

Das komplexchemische Verhalten des Systems Eisen(III) und sal<sub>4</sub>etab wurde analog den vorhergegangenen Titrationsexperimenten hin untersucht. Die Experimente wurden im Metall zu Ligandverhältnis von 1:1 im gemischt wässrigen Medium DMSO/Wasser durchgeführt, bedingt durch Niederschlagsbildung konnten die Titrationsen nur bis zu einem pH von 8 durchgeführt werden. Die Mischzeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung lag mit 900 s pro Punkt im mittleren Bereich.

Nachfolgende Tabellen zeigen eine Zusammenstellung der experimentellen Parameter und den ermittelten Bruttostabilitätskonstanten einer ausgewählten Titration und die Mittelwerte über drei unabhängige Einzelbestimmungen.

**Tabelle 69** Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden sal<sub>4</sub>etab mit Eisen(III) in DMSO/Wasser  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  im Verhältnis M:L von 1:1 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Fe <sup>3+</sup> : sal <sub>4</sub> etab (M:L=1:1)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
[M] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	81
pH-Bereich	2.0 - 8.0
Mischzeit	900 s
log $\beta_{110}$ <sup>[b]</sup>	13.96(6)
log $\beta_{11-1}$	9.8(1)
log $\beta_{11-2}$	3.1(2)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	1.92346

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

<sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

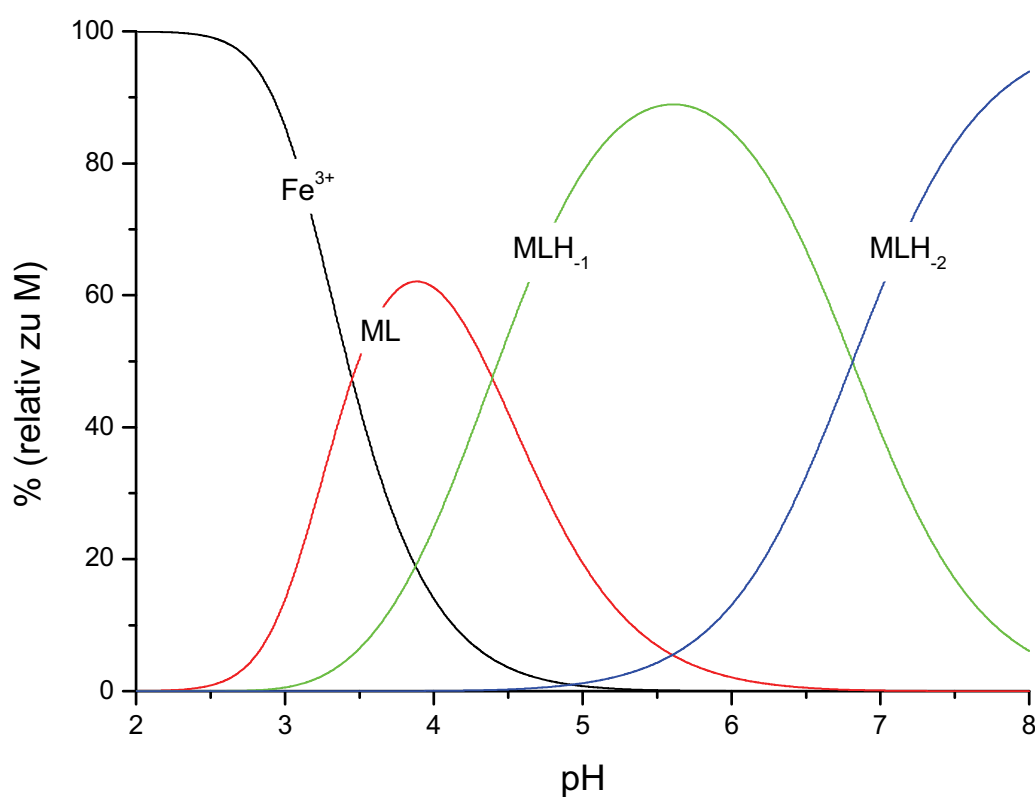
**Tabelle 70** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 3 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden sal<sub>4</sub>etab mit Eisen(III) in DMSO/Wasser  $x_{\text{DMSO}}=0.2$ , M:L = 1:1 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Fe <sup>3+</sup> : sal <sub>4</sub> etab (M:L=1:1)	
log $\beta_{110}$ <sup>[b]</sup>	14.0(2)
log $\beta_{11-1}$	9.8(2)
log $\beta_{11-2}$	3.2(4)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

Aus den bestimmten Bruttostabilitätskonstanten ergibt sich folgende in Abb. 116 dargestellte errechnete Teilchenverteilung.



**Abb. 116** Teilchenverteilung Fe<sup>3+</sup> : sal<sub>4</sub>etab M:L=1:1, pH=2-8  $c_{\text{M,L}}=0.5$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l, T=298 K.

Die Komplexbildung beginnt unter Ausbildung des dreifach positiv geladenen  $[\text{ML}]^{3+}$  Teilchens, welches mit 65% Anteil bei  $\text{pH}=4$  sein Verteilungsmaximum erreicht. Die Bildung protonierter  $[\text{MLH}_x]^{(3+x)+}$  Teilchen wurde nicht beobachtet was eventuell auf die zu hohe Ladung des Komplexes zurückzuführen ist. Die dominierende, zweifach positiv geladene  $[\text{MLH}_1]^{2+}$  Spezies wird signifikant ab  $\text{pH}=3.8$  (10% Anteil) gebildet und erreicht bei  $\text{pH}=6$  mit 90% Anteil ihr Verteilungsmaximum. Sie dominiert die Teilchenverteilung über zwei  $\text{pH}$ -Einheiten. Bereits bei  $\text{pH}=5.8$  erreicht die zweifach deprotonierte  $[\text{MLH}_2]^+$  Spezies 10% Anteil. Sie überwiegt die Teilchenverteilung ab  $\text{pH}=7.5$  bis zum Ende des betrachteten Bereichs.

### Metallkomplexe mit Mangan(II)

Das koordinationschemische Verhalten des Systems Mangan(II) und  $\text{sal}_4\text{etab}$  konnte, wie bereits im Falle des Liganden  $\text{sal}_3\text{trap}$ , leider nicht aufgeklärt werden. Alle Titrationsexperimente konnten trotz Variation der Titrationsparameter (Metall zu Ligand Verhältnis, Mischzeit, eingeschränkter  $\text{pH}$ -Bereich) nicht ausgewertet werden, da eine Gleichgewichtseinstellung nicht gewährleistet werden konnte. Somit war es nicht möglich Stabilitätskonstanten zu bestimmen.

## Vergleich der Metallkomplexe

Ein direkter Vergleich der Bruttostabilitätskonstanten des Liganden sal<sub>4</sub>etab mit den Übergangsmetallen Kupfer(II) und Eisen(III) ist in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

**Tabelle 71** Vergleich der Bruttostabilitätskonstanten ( $\log \beta_{xyz}$ ) des Liganden sal<sub>4</sub>etab mit den Übergangsmetallen Cu<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup>.

$\log \beta_{xyz}$ <sup>[a]</sup>	Cu <sup>2+</sup> : sal <sub>4</sub> etab	pK <sub>S</sub>	Fe <sup>3+</sup> : sal <sub>4</sub> etab	pK <sub>S</sub>
$\log \beta_{111}$	16.3(1)	3.5		
$\log \beta_{110}$	12.8(1)	5.5	14.0(2)	4.2
$\log \beta_{11-1}$	7.3(2)	7.2	9.8(2)	6.6
$\log \beta_{11-2}$	0.1(4)		3.2(4)	

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

Der Vergleich der ermittelten Bruttostabilitätskonstanten zeigt eine deutliche Stabilisierung der Eisen(III)-Komplexe, vor allem bei den deprotonierten Spezies um bis zu 3.1  $\log \beta$ -Einheiten. Die Kupfer(II)-Komplexe erfahren lediglich eine leichte Stabilisierung, was auf die leicht erhöhte Basizität des sal<sub>4</sub>etab im Vergleich zum sal<sub>3</sub>trap begründet liegt. Das Nichtauftreten von protonierten Spezies im Falle des Eisens ist wahrscheinlich auf die dreifach positive Ladung des Zentralkations zurückzuführen, die eine weitere Protonierung stark erschwert. Die pK<sub>S</sub>-Werte zeigen die erwartete Erhöhung der Acidität der Eisen(III)-Komplexe. Die erhaltenen Ergebnisse korrelieren gut mit denen des Liganden sal<sub>3</sub>trap.

Die Koordinationschemie der Salicylderivate scheint hauptsächlich durch die Art der Donoratome, weniger stark durch die Sterik der Ligandsysteme bestimmt zu werden. Die hohe Anzahl an tautomeren Formen erschwert die Komplexbildung an sich durch Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken und somit eine intramolekulare Blockierung von Donorfunktionalitäten. Die Vielzahl an möglichen tautomeren Spezies führt zu einer sehr langsamen Gleichgewichtseinstellung (bedingt durch Konformationsänderungen im Ligandengerüst bei der Umwandlung eines Tautomeren in ein anderes) und einer schlechten Vororientierung des Liganden zur Komplexbildung. Die erhoffte Neigung der Ligandsysteme zur Ausbildung mehrkerniger Spezies konnte leider nicht beobachtet werden.

## Der Ligand N,N,N,N–Tetra(2-hydroxybenzyl)-1,2S,3S,4–Tetraaminobutan [sal<sub>4</sub>ftab] in Lösung

Vom vollständig alkylierten Derivat des 1,2S,3S,4-Tetraaminobutans wurden lediglich die individuellen Deprotonierungskonstanten, als auch die Stabilitätskonstanten mit Kupfer(II) bestimmt. Alle Titrationsexperimente wurden analog den vorhergehenden im partiell wässrigen Lösemittel DMSO/Wasser mit Molenbruch  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  durchgeführt.

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die  $\text{pK}_{\text{S}}$ -Werte als auch die Bestimmungsparameter einer ausgewählten Titration sowie die Mittelwerte aus sechs Einzelbestimmungen.

**Tabelle 72**  $\text{pK}_{\text{S}}$  Werte und Daten einer ausgewählten Titration von sal<sub>4</sub>ftab bei T=298 K in DMSO/Wasser ( $x_{\text{DMSO}}=0.2$ ), I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$\text{pK}_{\text{S}}$ sal <sub>4</sub> ftab	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	1.0 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	101
pH-Bereich	2.5 – 12.0
Mischzeit	240 s
$\text{pK}_{\text{S}1}$ <sup>[b]</sup>	< 2
$\text{pK}_{\text{S}2}$	3.55(1)
$\text{pK}_{\text{S}3}$	6.93(1)
$\text{pK}_{\text{S}4}$	8.82(1)
$\text{pK}_{\text{S}5}$	10.77(1)
$\text{pK}_{\text{S}6}$	11.46(1)
$\text{pK}_{\text{S}7}$	12.32(1)
$\text{pK}_{\text{S}8}$	> 13
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	0.82183

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

<sup>[b]</sup> für  $\text{H}_x\text{L}$  gilt:  $\text{pK}_{\text{S}i} = -\log K_{\text{S}i}$ ;  $K_{\text{S}i} = \frac{[\text{H}_{x-i}\text{L}] \cdot [\text{H}]}{[\text{H}_{(x+1)-i}\text{L}]}$ , <sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

**Tabelle 73** Mittelwerte der  $pK_S$ -Werte aus 6 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden  $sal_4ftab$  in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO}=0.2$ ) bei  $T=298\text{ K}$ ,  $I=0.1\text{ mol/l KCl}$  mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$pK_S\ sal_4ftab$	
$pK_{S1}^{[b]}$	< 2
$pK_{S2}$	3.5(1)
$pK_{S3}$	6.89(7)
$pK_{S4}$	8.78(4)
$pK_{S5}$	10.71(5)
$pK_{S6}$	11.43(8)
$pK_{S7}$	12.3(1)
$pK_{S8}$	> 13

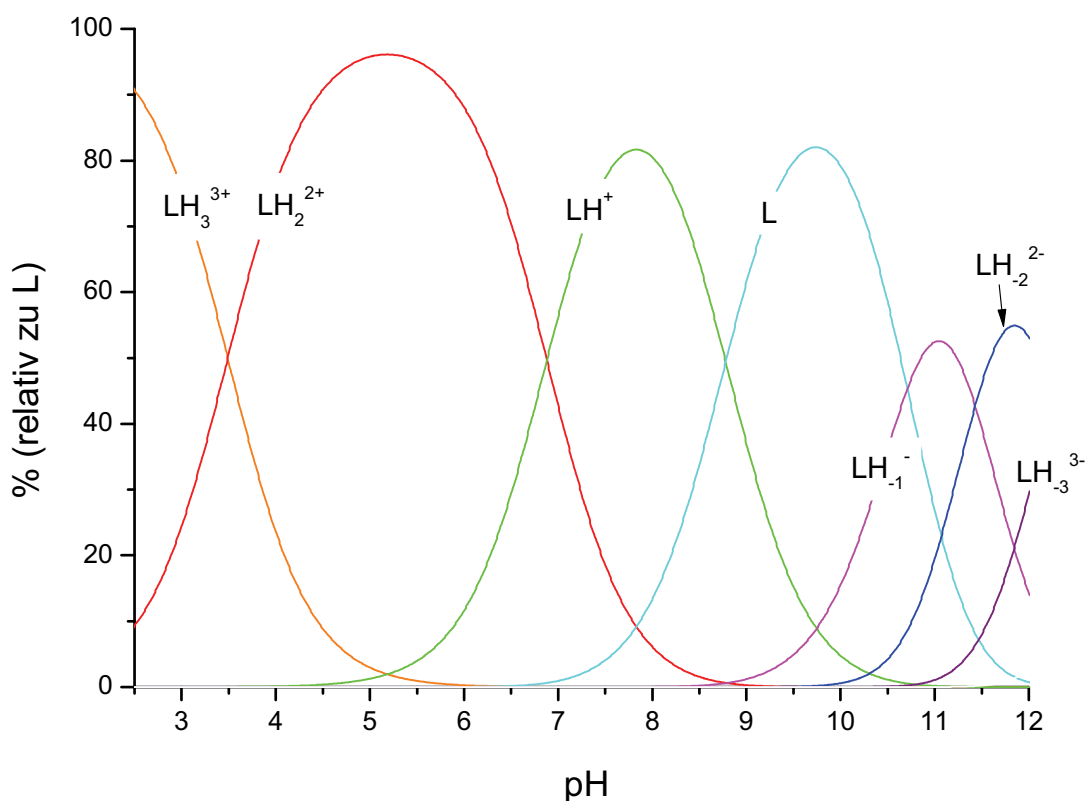
$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \text{für } H_xL \text{ gilt: } pK_{Si} = -\log K_{Si}; K_{Si} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$$

Der erste und letzte  $pK_S$ -Wert konnte mit der potentiometrischen Methode nicht bestimmt werden, da  $pK_{S1}$  zu sauer und  $pK_{S8}$  zu alkalisch ist.

Somit ergibt sich die in Abb. 117 errechnete Teilchenverteilung für den Liganden  $sal_4ftab$  über einen pH-Bereich von 2 bis 12.



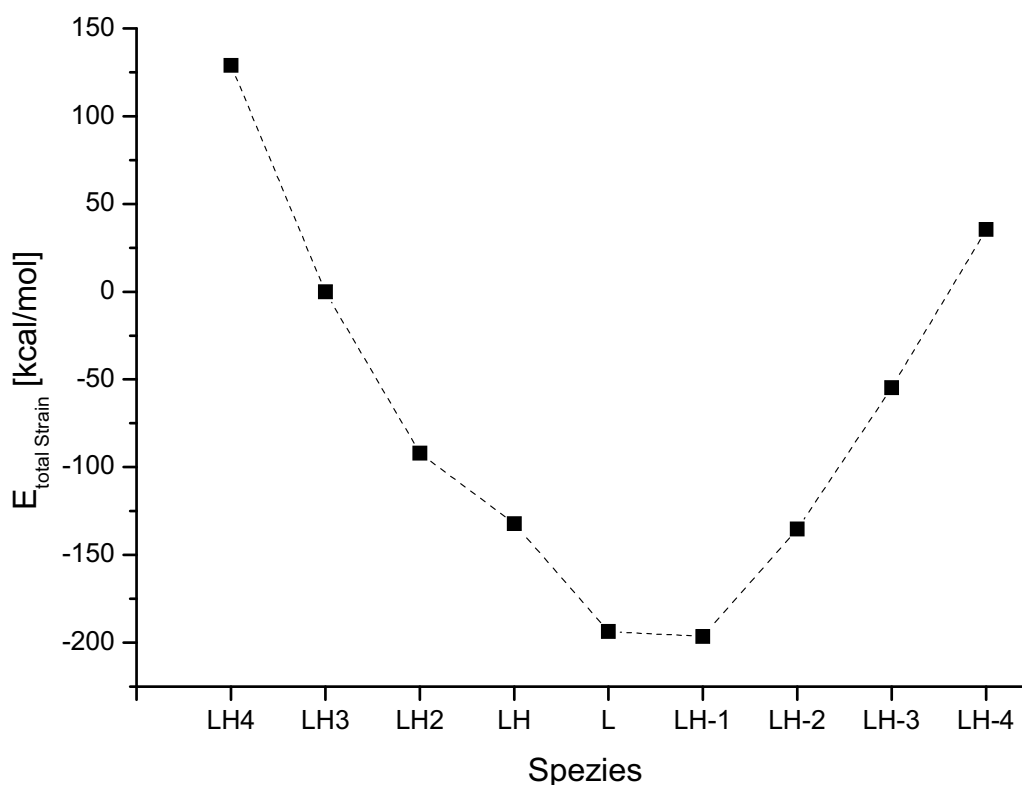


**Abb. 117** Teilchenverteilung  $[\text{H}_4\text{sal}_4\text{ftab}]^{4+}$ ,  $c_L=0.5 \text{ mmol/l}$ ,  $I_{\text{KCl}}=0.1 \text{ mol/l}$ ,  $T=298 \text{ K}$ ,  $\text{pH}=2\text{-}12$ .

Bereits zu Beginn der Teilchenverteilung bei  $\text{pH}=2.5$  liegt der Ligand einfach deprotoniert als  $[\text{LH}_3]^{3+}$  Spezies bereits zu 98% vor, welche zu diesem Zeitpunkt ihr Verteilungsmaximum bereits durchlaufen hat. Das dominierende Teilchen im leicht sauren bis neutralen  $\text{pH}$ -Bereich ist die  $[\text{LH}_2]^{2+}$  Spezies, welche über fast drei  $\text{pH}$ -Einheiten die Teilchenverteilung überwiegt und ihr Maximum mit annähernd 98% Anteil bei  $\text{pH}=5.3$  erreicht. Das  $[\text{LH}]^+$  Teilchen liegt bereits bei  $\text{pH}=6$  mit signifikanten Anteile um 10% vor, erreicht jedoch erst bei  $\text{pH}=8$  sein Maximum von 85% Anteil. Die anschließende Deprotonierung führt zur ungeladenen  $[\text{L}]$  Spezies, welche ihr Maximum bei  $\text{pH}=9.8$  mit 80% relativem Anteil erreicht. Die nachfolgenden Deprotonierungsschritte erfolgen rasch hintereinander, die gebildeten Spezies  $[\text{LH}_{-1}]^-$ ,  $[\text{LH}_{-2}]^{2-}$  und  $[\text{LH}_{-3}]^{3-}$  erreichen somit lediglich Anteile um 50%. Das vollständig deprotonierte Teilchen  $[\text{LH}_{-4}]^{4-}$  ist zu basisch um im betrachteten Bereich signifikante Anteile zu erreichen.

Die 110 möglichen Tautomere der Deprotonierung des Liganden  $[\text{H}_4\text{sal}_4\text{ftab}]^{4+}$  wurden wie zuvor mittels Molecular Modeling Berechnungen auf die geringste Gesamtspannungsenergie im Molekül hin untersucht.

Die berechneten  $E_{\text{total Strain}}$  bewegen sich in einem Bereich von 129.0 bis -193.7 kcal/mol. Analog den vorangestellten MM Berechnungen stellen auch hier die zwitterionischen Tautomere die energieärmsten Spezies dar. Der Verlauf der Gesamtspannungsenergie der energetisch günstigsten Tautomere einer Makrospezies ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.



**Abb. 118** Verlauf der Gesamtspannungsenergien  $E_{\text{total Strain}}$  der energieärmsten Tautomere, bei der Deprotonierung von  $[\text{H}_4\text{sal}_4\text{ftab}]^{4+}$ .

Aus den errechneten Gesamtspannungsenergien ergibt sich das in Abb. 119 dargestellte, theoretische Deprotonierungsschema für den Liganden  $[\text{H}_4\text{sal}_4\text{ftab}]^{4+}$ .

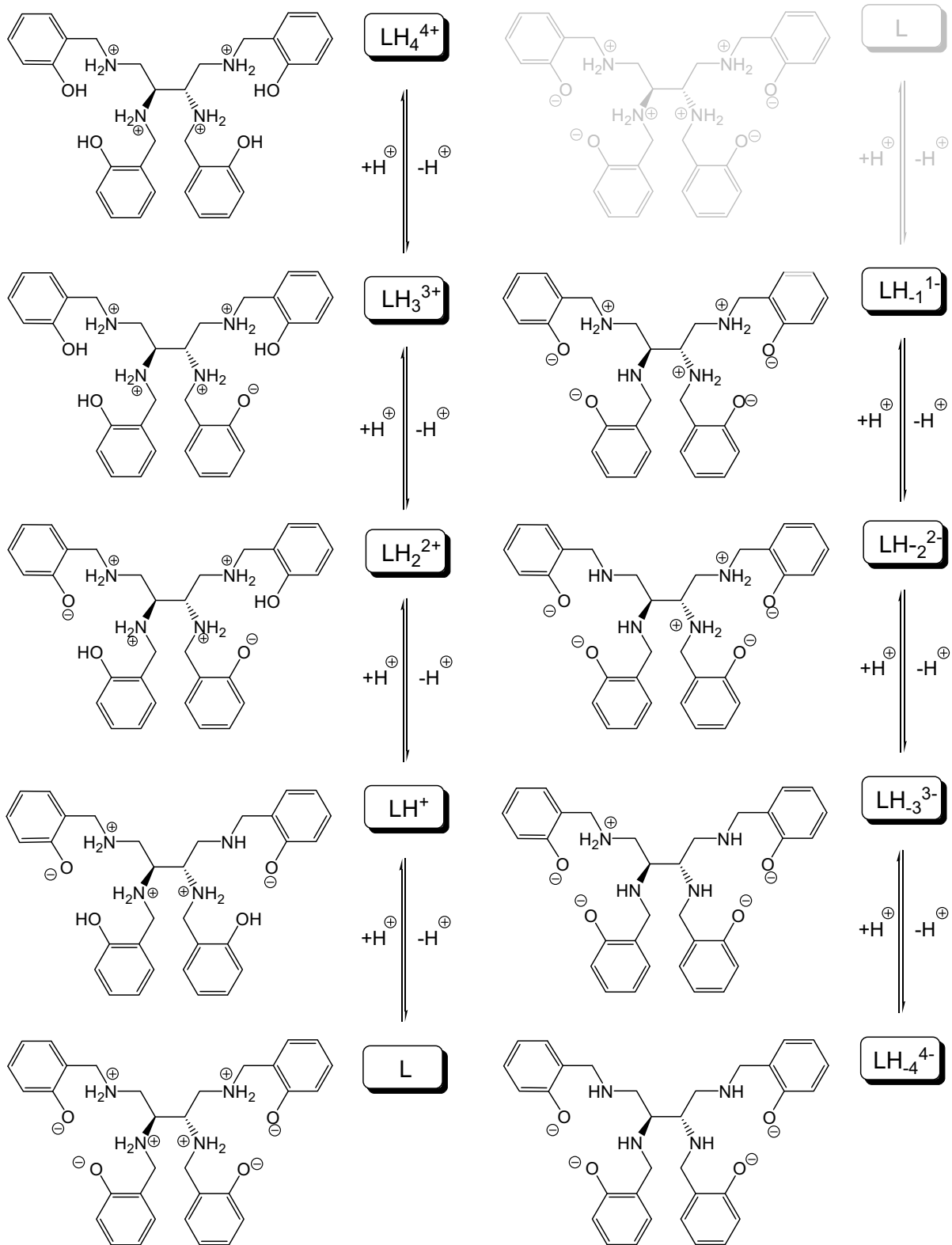
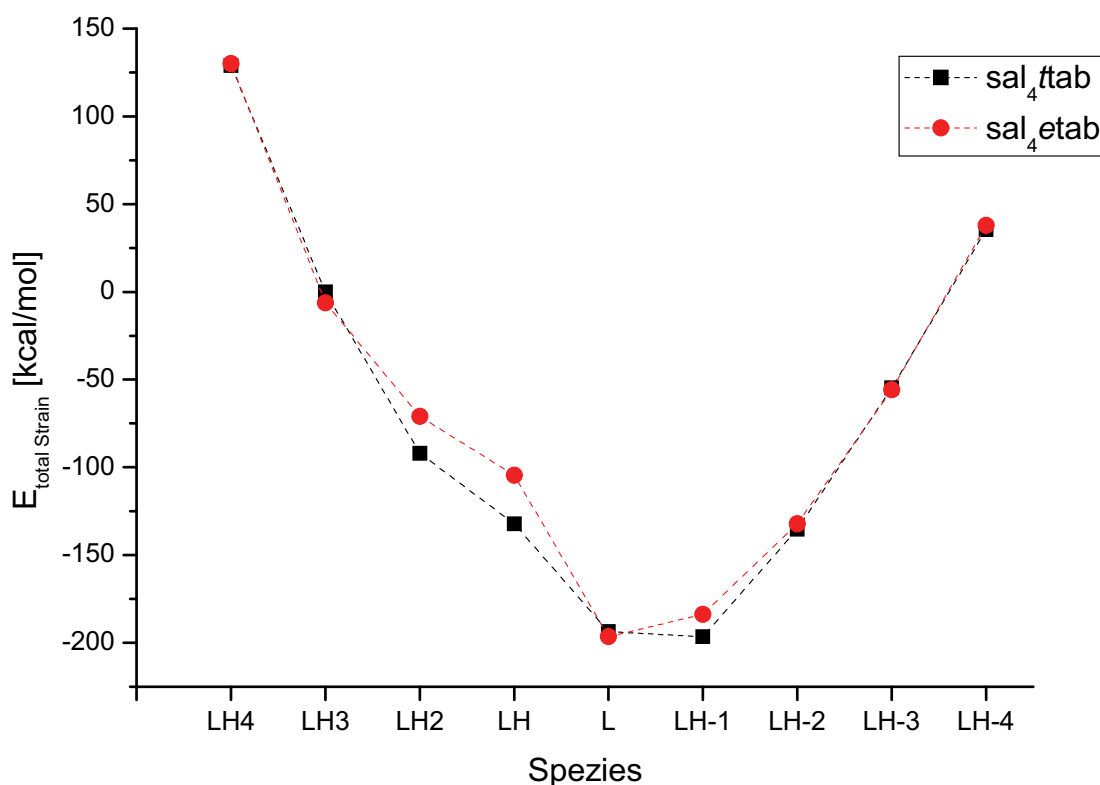


Abb. 119 Hypothetisches Deprotonierungsschema für  $[H_4sal_4ttab]^{4+}$  beruhend auf MM Berechnungen. Es sind immer die Tautomere der Makrospezies dargestellt, die die geringste Gesamtspannungsenergie aufweisen.

Ein Vergleich der, laut MM Berechnungen, energieärmsten Tautomere des  $\text{sal}_4\text{ftab}$  mit  $\text{sal}_4\text{etab}$  zeigt lediglich bei zwei Spezies  $[\text{LH}_2]^{2+}$  und  $[\text{LH}]^+$  Protonierungen an unterschiedlichen Positionen. Die Tautomere des Liganden  $\text{sal}_4\text{ftab}$  erfahren hierbei, durch die elektrostatisch günstigere Anordnung von Ammoniumstickstoffatomen und Salicylatanionen eine leicht erhöhte Stabilisierung um 20 bis 30 kcal/mol, was in Abb. 120 dargestellt ist.



**Abb. 120** Verlauf der Gesamtspannungsenergien  $E_{\text{total Strain}}$  der energieärmsten Tautomere, bei der Deprotonierung von  $[\text{H}_4\text{sal}_4\text{ftab}]^{4+}$  im Vergleich zu  $[\text{H}_4\text{sal}_4\text{etab}]^{4+}$ .

Die Konstitution des Ligandgerüsts kann somit auch einen Effekt auf die Lage des Tautomerengleichgewichts innerhalb einer Makrospezies auswirken.

## Metallkomplexe des sal<sub>4</sub>ttab

Die komplexchemische Untersuchung des Liganden sal<sub>4</sub>ttab beschränkte sich auf die Bestimmung der Stabilitätskonstanten mit dem Übergangsmetall Kupfer(II). Wie zuvor wurden die potentiometrischen Messungen im partiell wässrigen Medium DMSO/Wasser mit dem Molenbruch  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  durchgeführt. Zur Überprüfung der Gleichgewichtsbedingung wurden acidimetrische Rücktitrationen durchgeführt. Auch im Falle des sal<sub>4</sub>ttab wurden, wie im Falle des sal<sub>4</sub>etab sehr lange Mischzeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung beobachtet.

## Metallkomplexe mit Kupfer(II)

Die Titrationsexperimente wurden im Metall zu Ligand Verhältnis von 1:1 in einem pH-Bereich von 3 bis 8 durchgeführt. Potentiometrische Daten oberhalb pH=8 konnten aufgrund Niederschlagsbildung, wie auch zuvor im Falle des sal<sub>4</sub>etab nicht gesammelt werden. Die Gleichgewichtseinstellung erforderte Mischzeiten von 1400 s pro Punkt.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Titrationsparameter und die ermittelten Bruttosstabilitätskonstanten einer ausgewählten Titration sowie die Mittelwerte aus vier unabhängigen Einzelbestimmungen zusammengefasst.

**Tabelle 74** Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) und Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden sal<sub>4</sub>ttab mit Kupfer(II) in DMSO/Wasser  $x_{\text{DMSO}}=0.2$  im Verhältnis M:L von 1:1 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

Cu <sup>2+</sup> : sal <sub>4</sub> ttab (M:L=1:1)	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
[L] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
[M] <sub>total</sub>	0.5 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	61
pH-Bereich	3.0 - 8.0
Mischzeit	1400 s
log $\beta_{111}$ <sup>[b]</sup>	16.60(4)
log $\beta_{110}$	13.09(1)
log $\beta_{11-1}$	7.68(3)
log $\beta_{11-2}$	0.26(4)
$\sigma$ <sup>[c]</sup>	0.67745

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}, \quad ^{[c]} \text{ siehe } ^{29} \text{ und } ^{30}$$

**Tabelle 75** Mittelwerte der Bruttostabilitätskonstanten (log  $\beta$ -Werte) aus 4 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden sal<sub>4</sub>ttab mit Kupfer(II) in DMSO/Wasser  $x_{\text{DMSO}}=0.2$ , M:L = 1:1 bei T=298 K, I=0.1 mol/l KCl mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

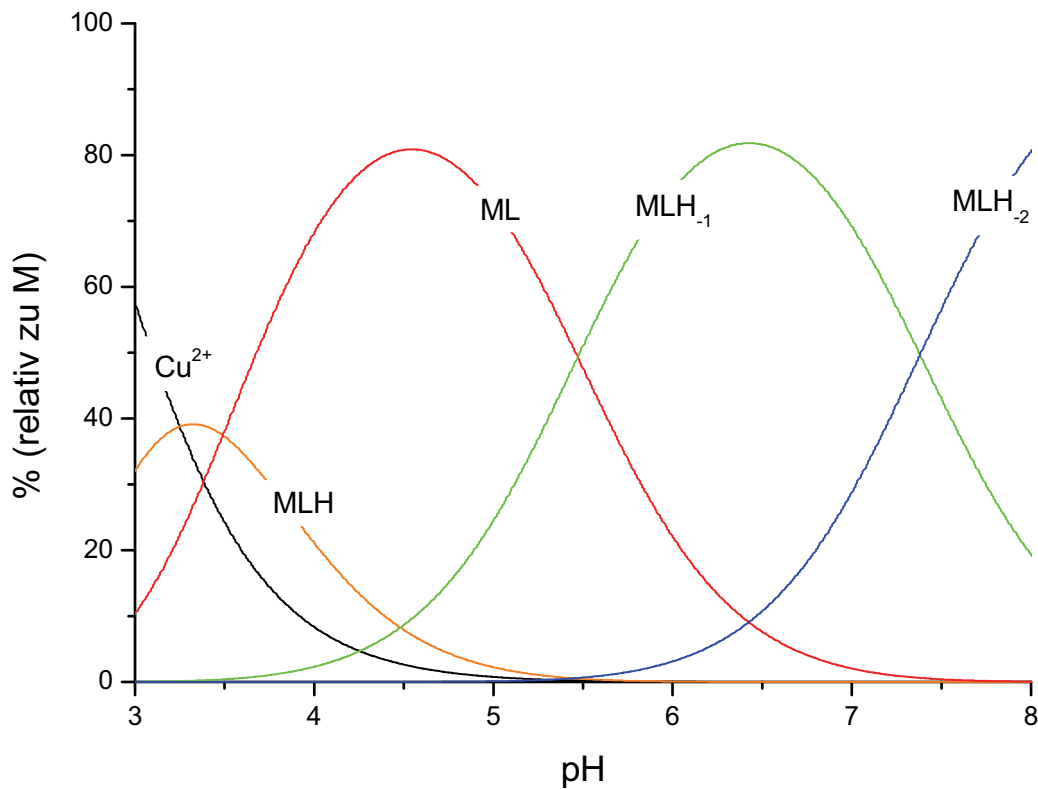
Cu <sup>2+</sup> : sal <sub>4</sub> ttab (M:L=1:1)	
log $\beta_{111}$ <sup>[b]</sup>	16.56(3)
log $\beta_{110}$	13.07(7)
log $\beta_{11-1}$	7.6(1)
log $\beta_{11-2}$	0.2(2)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

$$^{[b]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$

Die Komplexbildung verhält sich erwartungsgemäß der des  $\text{sal}_4\text{etab}$  sehr ähnlich, so dass ein ähnliche Koordinationsverhalten vermutet werden kann.

Aus den ermittelten Bruttostabilitätskonstanten ergibt sich die in nachfolgender Abb. 121 dargestellte errechnete Teilchenverteilung für das System  $\text{sal}_4\text{tab}$  mit Kupfer(II) (M:L=1:1).



**Abb. 121** Teilchenverteilung  $\text{Cu}^{2+}$  :  $\text{sal}_4\text{tab}$  M:L=1:1, pH 3.0-8.0  $c_{\text{M,L}}=0.5$  mmol/l,  $I_{\text{KCl}}=0.1$  mol/l, T=298 K.

Die Komplexbildung beginnt unter Ausbildung des dreifach positiv geladen  $[\text{MLH}]^{3+}$  Teilchens, welches zugunsten des  $[\text{ML}]^{2+}$  Komplexes deprotoniert wird. Die protonierte  $[\text{MLH}]^{3+}$  Spezies erreicht ihr Verteilungsmaximum von 40% bei einem pH von 3.3. Das nachfolgende  $[\text{ML}]^{2+}$  Teilchen dominiert die Verteilung über fast zwei pH-Einheiten und erreicht bei pH=4.5 mit 82% Anteil sein Verteilungsmaximum. Die Bildung der einfach positiv geladenen  $[\text{MLH}_{-1}]^+$  Spezies erreicht bereits ab pH=4.7 signifikante Anteile und durchläuft ihr Maximum von 84% Anteil bei pH=6.5. Das ungeladene  $[\text{MLH}_{-2}]$  Teilchen bildet sich bereits bei pH=5.7 und dominiert die Teilchenverteilung ab pH=7.5. Dieser ungeladene Komplex ist ein Grund für die beobachtete Niederschlagsbildung darstellen, der potentiometrische Messungen oberhalb pH=8 verhinderte.

## Zusammenfassung

Die experimentell ermittelten Bruttostabilitätskonstanten der Salicylderivate in Lösung sind in nachfolgender Tabelle 76 zusammengestellt.

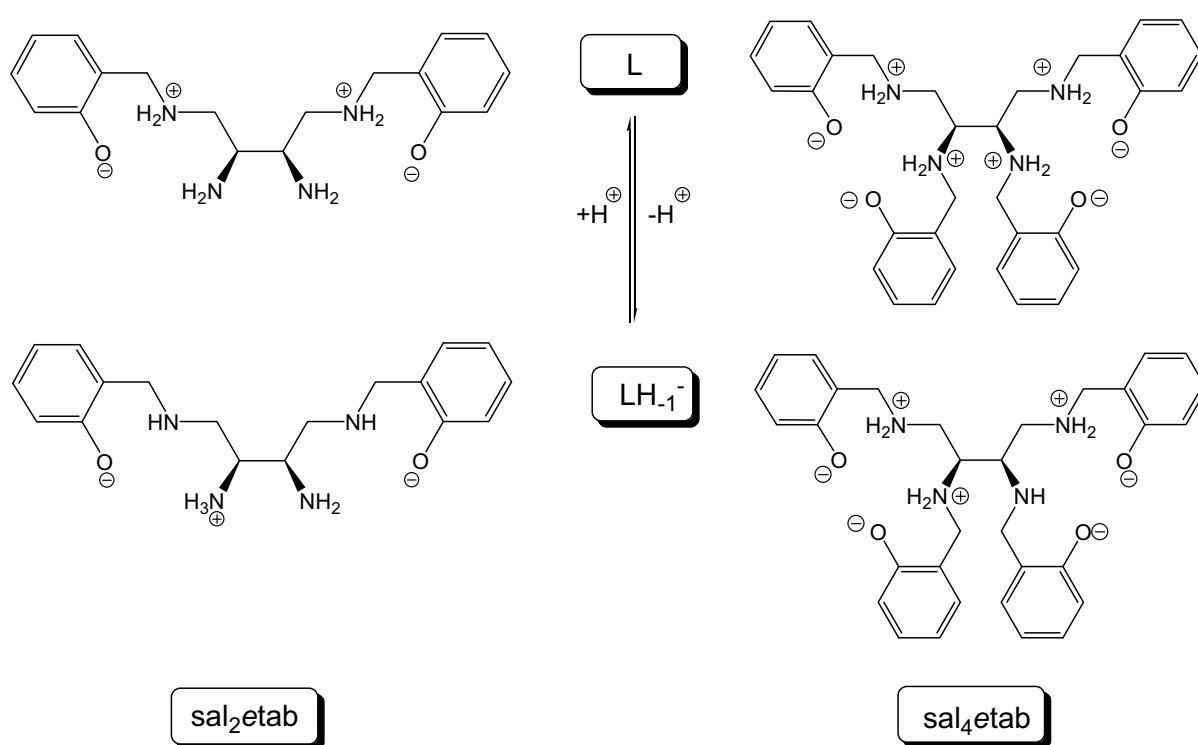
**Tabelle 76** Vergleich der Bruttostabilitätskonstanten ( $\log \beta_{xyz}$ ) der Liganden  $\text{sal}_2\text{trap}$ ,  $\text{sal}_3\text{trap}$ ,  $\text{sal}_2\text{etab}$ ,  $\text{sal}_4\text{etab}$  und  $\text{sal}_4\text{ftab}$  mit den Übergangsmetallen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ .

$\log \beta_{xyz}^{[a]}$	$\text{Cu}^{2+} : \text{sal}_3\text{trap}$	$\text{Cu}^{2+} : \text{sal}_4\text{etab}$	Differenz $\Delta$
$\log \beta_{111}$	15.3(2)	16.3(1)	1.0
$\log \beta_{110}$	11.7(1)	12.8(1)	1.1
$\log \beta_{11-1}$	6.5(3)	7.3(2)	0.8
$\log \beta_{11-2}$	0.0(9)	0.1(4)	0.1
	$\text{Fe}^{3+} : \text{sal}_3\text{trap}$	$\text{Fe}^{3+} : \text{sal}_4\text{etab}$	
$\log \beta_{110}$	11.96(9)	14.0(2)	2.0
$\log \beta_{11-1}$	8.0(1)	9.8(2)	1.8
$\log \beta_{11-2}$	3.3(2)	3.2(4)	0.1
	$\text{Cu}^{2+} : \text{sal}_4\text{etab}$	$\text{Cu}^{2+} : \text{sal}_2\text{etab}$	
$\log \beta_{111}$	16.3(1)	16.5(3)	0.2
$\log \beta_{110}$	12.8(1)	10.9(9)	1.9
$\log \beta_{11-1}$	7.3(2)	2.9(8)	4.4
$\log \beta_{11-2}$	0.1(4)		
	$\text{Cu}^{2+} : \text{sal}_4\text{etab}$	$\text{Cu}^{2+} : \text{sal}_4\text{ftab}$	
$\log \beta_{111}$	16.3(1)	16.56(3)	0.3
$\log \beta_{110}$	12.8(1)	13.07(7)	0.3
$\log \beta_{11-1}$	7.3(2)	7.6(1)	0.3
$\log \beta_{11-2}$	0.1(4)	0.2(2)	0.1
	$\text{Cu}^{2+} : \text{sal}_3\text{trap}$	$\text{Cu}^{2+} : \text{sal}_2\text{trap}$	
$\log \beta_{111}$	15.3(2)	15.50(3)	0.2
$\log \beta_{110}$	11.7(1)	12.27(3)	0.6
$\log \beta_{11-1}$	6.5(3)	6.60(4)	0.1
$\log \beta_{11-2}$	0.0(9)	-0.73(5)	0.7

$$^{[a]} \beta_{xyz} = \frac{[M_x L_y H_z]}{[M]^x \cdot [L]^y \cdot [H]^z}$$



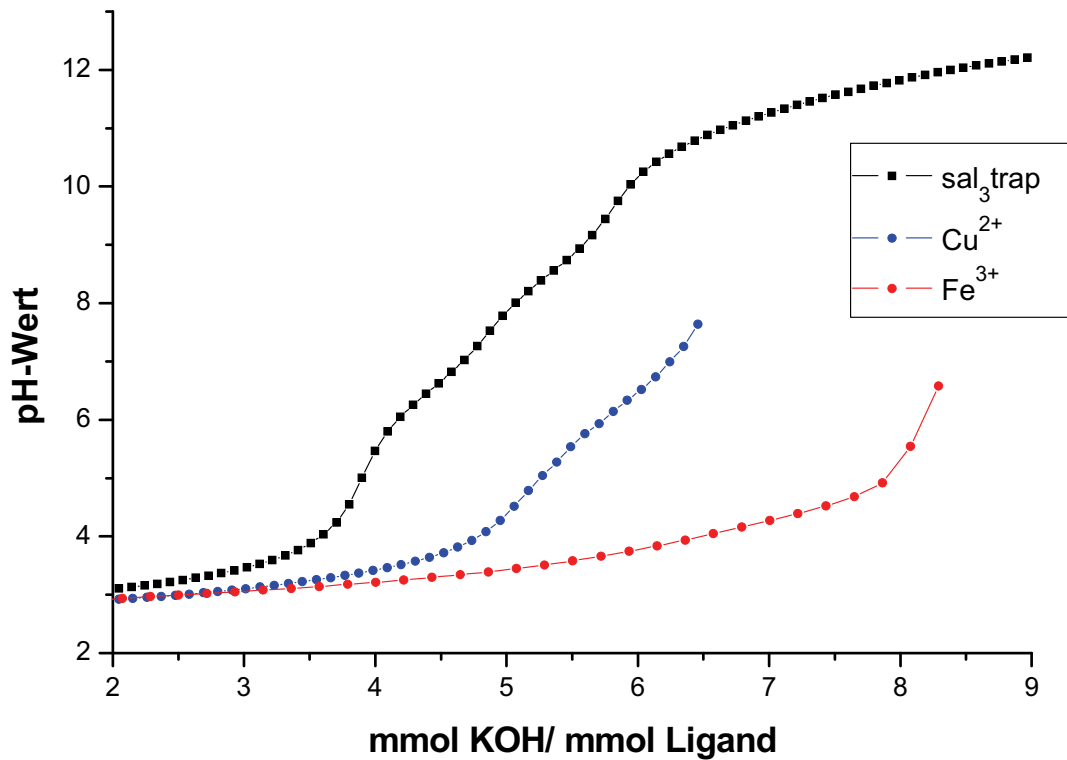
Die Bruttostabilitätskonstanten der betrachteten Salicylderivate liegen vergleichsweise dicht, mit Differenzen zwischen 0.1 und 1.1 log  $\beta$ -Einheiten zusammen. Die Ausnahmen bilden hierbei die Kupferkomplexe des Liganden  $\text{sal}_2\text{etab}$  mit bis zu 4.4 log  $\beta$ -Einheiten Differenz im Vergleich zu den Kupferkomplexen von  $\text{sal}_4\text{etab}$  und die Eisenkomplexe des Liganden  $\text{sal}_4\text{etab}$  im Vergleich zu den Analoga mit  $\text{sal}_3\text{trap}$  mit bis zu 2.0 log  $\beta$ -Einheiten Abweichung. Die großen Unterschiede der Bruttobildungskonstanten der Kupfer(II)-Komplexe im Falle des  $\text{sal}_2\text{etab}$  ( $\Delta\log \beta_{110} = 1.9$  und  $\Delta\log \beta_{11-1} = 4.4$ ) können einerseits über eine Betrachtung der  $\text{pK}_s$ -Werte der Liganden erfolgen als auch in den laut MM energetisch günstigsten Tautomeren für die Spezies [L] und  $[\text{LH}_{-1}]^-$  (siehe Abb. 122) begründet liegen.



**Abb. 122** Darstellung der energieärmsten Tautomere der Spezies [L] und  $[\text{LH}_{-1}]^-$  der Liganden  $\text{sal}_2\text{etab}$  und  $\text{sal}_4\text{etab}$  laut MM Berechnungen.

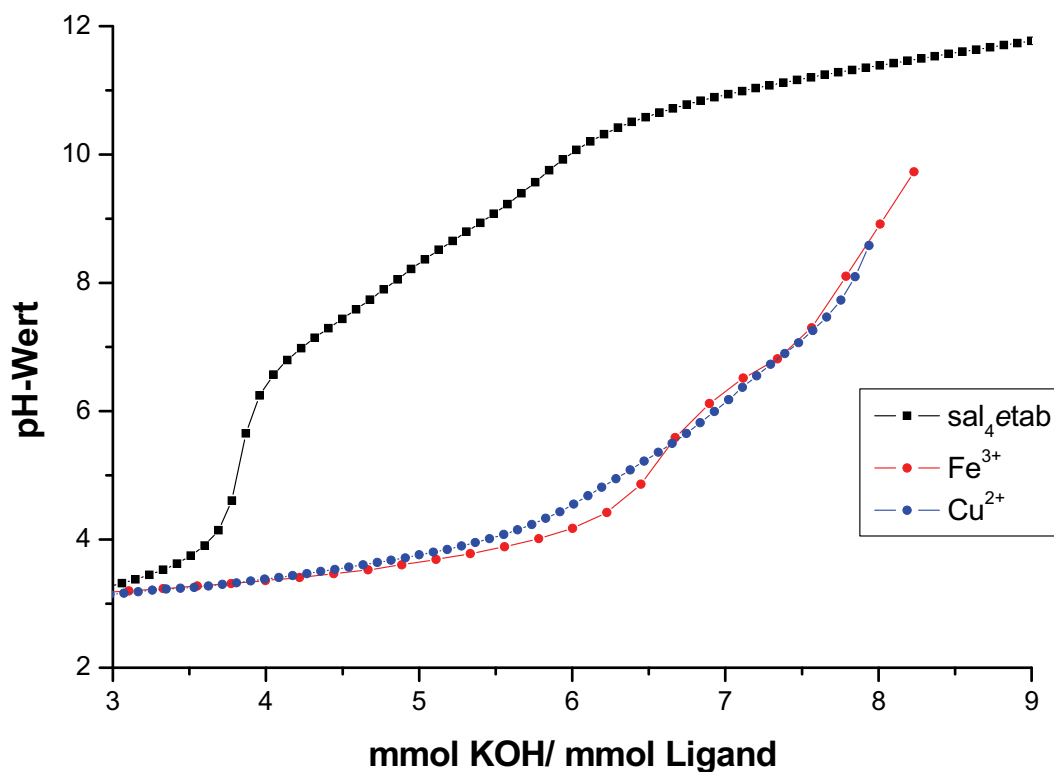
Die unterschiedlichen Tautomere zeigen bedingt durch ihre intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen verschiedene Vororientierungen zur Komplexbildung, welche sich in den Stabilitätskonstanten widerspiegelt. Verschiedene Koordinationsmodi (NO-Mischkoordination oder reine Stickstoffkoordination) sowie der beim  $\text{sal}_4\text{etab}$  größere Chelateffekt müssen ebenfalls in der Interpretation mitberücksichtigt werden.

Ein direkter Vergleich der Komplexbildungseigenschaften der alkylierten Salicylderivate der linearen primären Polyamine in Lösung kann durch die Darstellung der pH-Absenkung der Metalltitrationskurve im Vergleich zur Kurve des freien Liganden erfolgen. Die Größe der pH-Absenkung ist dabei ein Maß für die Stärke der Komplexbildung.



**Abb. 123** Die pH-Absenkung der Komplexbildung des Liganden sal<sub>3</sub>trap mit den Übergangsmetallen Kupfer(II) (M:L=1:2) und Eisen(III) (M:L=1:1).

Wie aus obiger Abb. 123 zu entnehmen ist bildet der Ligand sal<sub>3</sub>trap stabile Eisen(III) Komplexe. Die N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Mischkoordination favorisiert das Eisenkation vorwiegend im pH-Bereich zwischen vier und acht, da hier bereits mehrere OH-Funktionen deprotoniert sind.

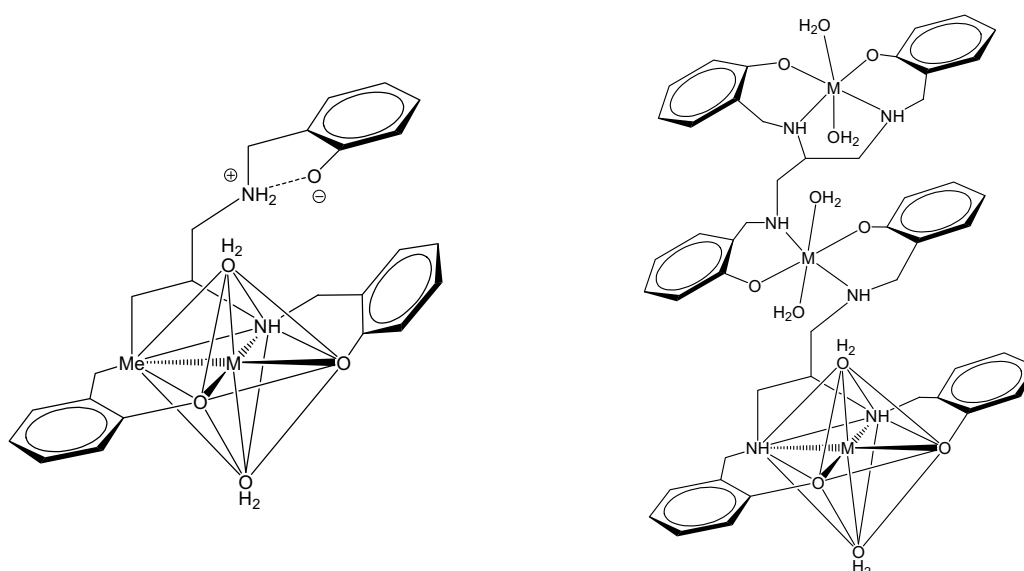


**Abb. 124** Die pH-Absenkung der Komplexbildung des Liganden sal<sub>4</sub>etab mit den Übergangsmetallen Kupfer(II) (M:L=1:1) und Eisen(III) (M:L=1:1).

Der Ligand sal<sub>4</sub>etab bildet ebenfalls stabile Kupfer(II)- und Eisen(III)-Komplexe aus, wobei die pH-Absenkung der Metallkomplexbildungskurve mit Eisen(III) im Vergleich zur Metalltitrationskurve mit Kupfer(II) weniger stark ausgeprägt ist, als im Falle des Liganden sal<sub>3</sub>trap. Die Ursache hierfür ist in der Geometrie der Koordinationsnische zu suchen, die bedingt durch den Aufbau des etab-Grundkörpers als doppelte N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Koordinationskugel zu betrachten ist. Dieser Donorsatz erlaubt eine Vierfachkoordination an das jeweilige Metallzentrum, was im Falle des Kupfer(II) mit d<sup>9</sup>-Elektronenkonfiguration und einhergehendem *Jahn-Teller* Effekt zu einer enormen Stabilisierung, im Falle des Eisen(III)-Kations jedoch zu einer weniger stark ausgeprägten Stabilisierung im Vergleich zur oktaedrischen N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Koordinationsnische mit dem Liganden sal<sub>3</sub>trap führt. Der Ligand sal<sub>4</sub>etab zeigt somit eine wesentlich höhere Affinität zu Kupfer(II) als der Ligand sal<sub>3</sub>trap.

Eine abschließende Betrachtung der verschieden hoch alkylierten Salicylderivate der linearen primären Polyamine in Lösung lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

- Die erwünschte Tendenz der alkylierten Derivate zur Ausbildung mehrkerniger Komplexe mit mehr als einem gebundenen Metallzentrum konnte lediglich ansatzweise beobachtet werden, da Titrations im Metallüberschuss nicht durchgeführt werden konnten. Diese Beobachtung kann unter anderem mit der hohen Anzahl tautomerer Strukturen, welche durch Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen gewisse Koordinationsstellen blockieren, korreliert sein. Ein Beispiel für eine solche Blockierung ist in nachfolgender Abbildung für einen  $\text{sal}_3\text{trap}$  Metallkomplex dargestellt. Die Blockierung sollte im stark alkalischen pH-Bereich verschwinden, dort weisen die betrachteten Metallkomplexe jedoch zu geringe Stabilitäten auf um eine Metallhydroxidfällung zu unterbinden.



**Abb. 125** Strukturvorschlag für ein  $[\text{MLH}_2]$  Teilchen (links) mit Blockierung zweier Donoratome durch eine intramolekulare HBB. Strukturvorschlag für einen mehrkernigen  $[\text{M}(\text{LH}_2)_2]$  Komplex (rechts) ohne Blockierung.

- Die ermittelten Komplexbildungskonstanten sind für alle Derivate, unabhängig vom Alkylierungsrad sehr ähnlich. Der räumliche Aufbau, somit auch die Vororientierung der Moleküle scheint einen geringeren Einfluss auf die Komplexbildung auszuüben als erwartet. Die Art der Donorumgebung (NO-Mischkoordination) spielt eine wesentlich größere Rolle für die Stabilität und Selektivität der Metall-Mono-Komplexe.

- 
- Die Löslichkeit der Salicylivate verringert sich erwartungsgemäß mit steigender Alkylierung. Die Derivate sind durch ihre Protonier- und Deprotonierbarkeit gut löslich bei niedrigem und hohem pH, bilden jedoch alle um pH=7 eine Löslichkeitslücke.
  - Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung war bei allen Titrationsexperimenten überraschend langsam, die notwendigen Mischzeiten entsprechend hoch. Dies kann über Konformationsänderungen des Ligandgrundgerüsts bei der Umwandlung der Tautomeren ineinander erklärt werden, welche durch elektrostatische Wechselwirkungen und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bedingt sind. Setzt man voraus, dass nur ein Tautomer mit einer gewissen Vororientierung zur Komplexbildung befähigt ist, muss sich das Gleichgewicht jeweils zu dieser Mikrospezies hin verschieben, was im Vergleich zur schnellen Protonenübertragung eher langsam abläuft.

## Die Pyridylderivate in Lösung

Die Untersuchung der Pyridylderivate der linearen, primären Polyamine trap, etab und ttab beschränkte sich, bedingt durch die Trennungproblematik der Derivate (siehe Kapitel 3.2) und die damit verbundenen sehr geringen Mengen an Ligand auf die Bestimmung der  $pK_S$ -Werte des symmetrisch zweifachalkylierten Liganden  $py_2trap_{sym}$ .

### 3.3.2.1 Der Ligand $N^1,N^3$ -Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2,3-Triaminopropan [ $py_2trap_{sym}$ ] in Lösung

Die Bestimmung der Protonierungskonstanten des stark hygroskopischen Liganden  $py_2trap_{sym}$  erfolgte unter Verwendung einer Stammlösung des Liganden, deren Konzentration zuvor titrimetrisch ermittelt wurde. Die Titrationsexperimente wurden im rein wässrigen Medium alkalimetrisch durchgeführt, zu Sicherstellung der Einstellung des Gleichgewichtszustandes wurde acidimetrisch rücktitriert.

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die  $pK_S$ -Werte als auch die Bestimmungsparameter einer ausgewählten Titration sowie die Mittelwerte aus fünf Einzelbestimmungen.

**Tabelle 77**  $pK_S$  Werte und Daten einer ausgewählten Titration von  $py_2trap_{sym}$  bei  $T=298\text{ K}$  in Wasser,  $I=0.1\text{ mol/l KCl}$  mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$pK_S\ py_2trap_{sym}$	
Titrationstyp	kontinuierlich
Titrationmittel	0.1 mol/l KOH
Interelektrolyt	0.1 mol/l KCl
$[L]_{total}$	1.0 mmol/l
Anzahl der Messpunkte	101
pH-Bereich	2.9 – 9.8
Mischzeit	240 s
$pK_{S1}^{[b]}$	< 2
$pK_{S2}$	< 2
$pK_{S3}$	4.2(1)
$pK_{S4}$	6.6(1)
$pK_{S5}$	9.14(5)
$\sigma^{[c]}$	1.89642

<sup>[a]</sup> Die mit Hyperquad ermittelten Standardabweichungen sind mindestens 3 mal kleiner als angegeben

<sup>[b]</sup> für  $H_xL$  gilt:  $pK_{Si} = -\log K_{Si}$ ;  $K_{Si} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$ , <sup>[c]</sup> siehe<sup>29</sup> und<sup>30</sup>

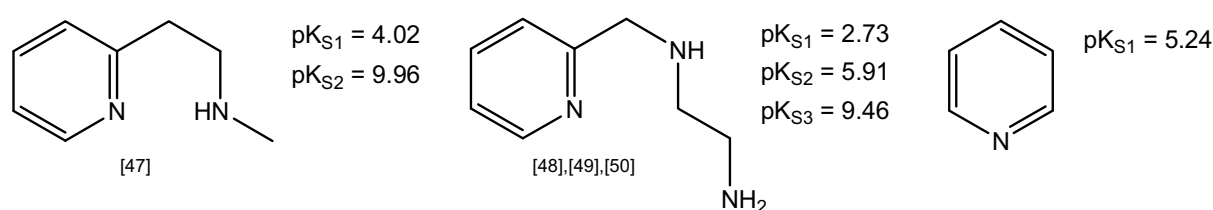
**Tabelle 78** Mittelwerte der  $pK_S$ -Werte aus 5 unabhängigen Einzelbestimmungen des Liganden  $py_2trap_{sym}$  in Wasser bei  $T=298\text{ K}$ ,  $I=0.1\text{ mol/l KCl}$  mit Standardabweichungen in Klammern<sup>[a]</sup>.

$pK_S\ py_2trap_{sym}$	
$pK_{S1}^{[b]}$	< 2
$pK_{S2}$	< 2
$pK_{S3}$	4.2(1)
$pK_{S4}$	6.6(1)
$pK_{S5}$	9.16(4)

$$^{[a]} \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

<sup>[b]</sup> für  $H_xL$  gilt:  $pK_{Si} = -\log K_{Si}$ ;  $K_{Si} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$

Es war möglich drei der fünf  $pK_S$ -Werte potentiometrisch zu bestimmen. Der erster beiden  $pK_S$ -Werte sind kleiner zwei und somit nicht mit dieser Methode bestimmbar, der Ligand liegt zu Beginn der Titration bereits zweifach deprotoniert als  $[LH_3]^{3+}$  Spezies vor. Die dritte und vierte Deprotonierung liegen mit  $pK_{S3}=4.2$  und  $pK_{S4}=6.6$  innerhalb eines  $pK_S$ -Bereiches strukturverwandter Systeme<sup>79,80,81,82</sup> (siehe Abb. 126), so dass hier keine eindeutige Zuordnung getroffen werden kann. Die letzte Deprotonierung mit  $pK_{S5}=9.16$  könnte einer sekundären Aminfunktionalität zugeordnet werden. Die Problematik der Tautomerenbildung besteht hier ebenso wie bei den zuvor diskutierten Salicylderivaten, so dass eine genaue Zuordnung der Protonen zu einzelnen Donoren nicht möglich ist.

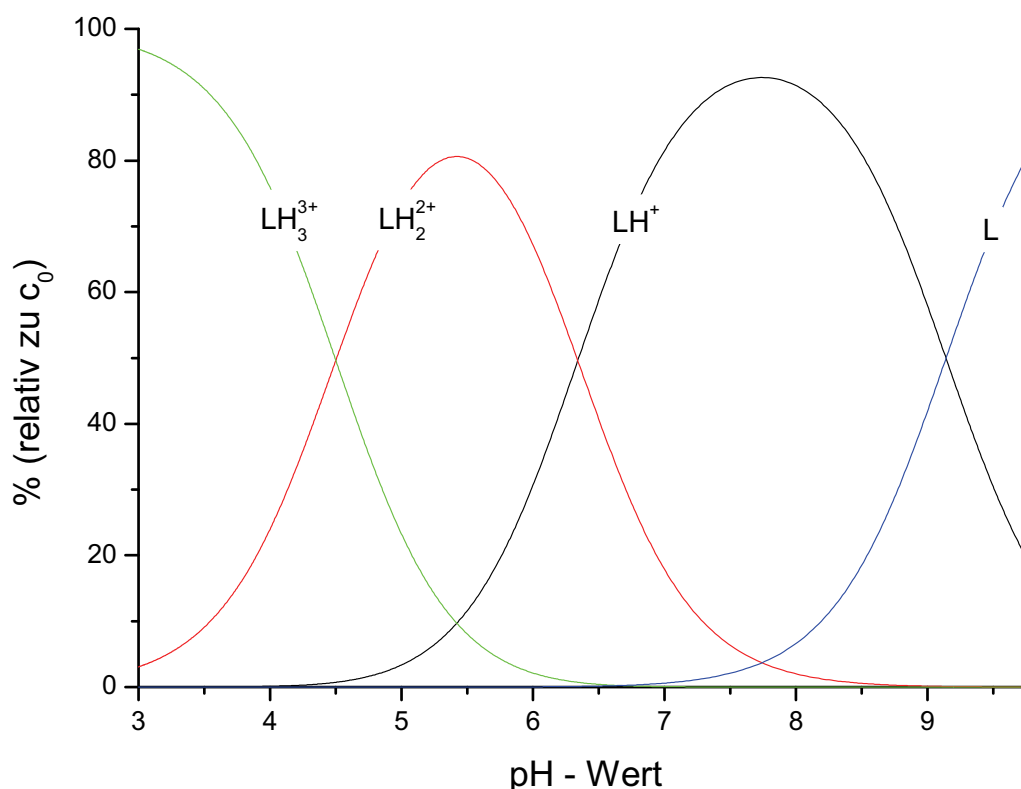


**Abb. 126** Deprotonierungskonstanten strukturverwandter Pyridinsysteme.

Analog zu den zuvor betrachteten Derivaten waren mit 240 Sekunden pro Messpunkt, für eine  $pK_S$ -Bestimmung recht lange Mischzeiten zur Gleichgewichtseinstellung notwendig.

Die aus den ermittelten Deprotonierungskonstanten errechnete Teilchenverteilung ist in Abb. 127 über einen pH-Wert von 2.9 bis 9.8 dargestellt.





**Abb. 127** Teilchenverteilung  $pK_S$   $py_2trap_{sym}$  freier Ligand  $pH=2.9-9.8$ ,  $c_L=1.0$  mmol/l,  $I_{KCl}=0.1$  mol/l,  $T=298$  K.

Bereits zu Beginn der Titration sind die erste beiden Deprotonierung vollständig abgeschlossen, der Ligand liegt fast vollständig als dreifach positiv geladene  $[LH_3]^{3+}$  Spezies vor. Der zweite Deprotonierungsschritt führt zum  $[LH_2]^{2+}$  Teilchen, welches bereits bei  $pH=3.7$  einen Anteil von 10% und bei einem pH-Wert von 5.5 sein Verteilungsmaximum von 80% relativem Anteil erreicht. Der einfach protonierte Ligand  $[LH]^+$  ist bei  $pH=5.5$  zu 10% gebildet und erreicht bei  $pH=7.8$  mit 95% Anteil sein Maximum. Diese Spezies dominiert die Teilchenverteilung über beinahe drei pH-Einheiten. Das ungeladene  $[L]$  Teilchen ist bei  $pH=8.4$  signifikant mit einem Anteil von 10% gebildet, erreicht jedoch am Ende des betrachteten Bereichs noch nicht sein Verteilungsmaximum.

Ein direkter Vergleich des  $py_2trap_{sym}$  mit seinem Salicylanaloga, dem  $sal_2trap$  ist in nachfolgender Tabelle zusammengefasst. Beide Systeme konnten aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit in rein wässriger Lösung untersucht werden.

**Tabelle 79** Vergleich der  $pK_S$ -Werte der Liganden  $sal_2trap$  und  $py_2trap_{sym}$ .

$pK_S^{[a]}$	$sal_2trap^{[b]}$	$py_2trap_{sym}$	Differenz $\Delta$
$pK_{S1}$	2.7(1)	<2	
$pK_{S2}$	7.06(8)	<2	
$pK_{S3}$	8.71(4)	4.2(1)	4.5
$pK_{S4}$	9.96(6)	6.6(1)	3.4
$pK_{S5}$	11.8(1)	9.16(4)	2.6

<sup>[a]</sup> für  $H_xL$  gilt:  $pK_{Si} = -\log K_{Si}$ ;  $K_{Si} = \frac{[H_{x-i}L] \cdot [H]}{[H_{(x+1)-i}L]}$

<sup>[b]</sup>  $\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$

Die Pyridylreste erhöhen signifikant die Acidität des Ligandsystems  $py_2trap_{sym}$  im Vergleich zum symmetrisch alkylierten Salicylderivat  $sal_2trap$ . Die Acidifizierung umfasst 2.6 bis 4.5 pK-Einheiten, wobei eine Zuordnung zu den jeweiligen Donorfunktionen nicht eindeutig möglich ist.

Bedingt durch die geringen zur Verfügung stehenden Mengen an Ligand, war es nicht möglich die Koordinationschemie dieser, mit Sicherheit sehr interessanten Derivatklasse näher zu untersuchen.

## Kapitel 4: Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines

#### 4.1.1 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden zum Teil von Frau H. Feuerhake an einem ELEMENTAL ANALYZER CHN-900 des Herstellers LECO am Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes durchgeführt. Hierzu wurden 1-2 mg der Probe eingewogen und im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Bestimmung des Kohlenstoff- bzw. des Wasserstoffgehaltes erfolgte durch  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  Bestimmung in einer Infrarotmesszelle. Der Gehalt an Stickstoff wurde durch  $\text{N}_2$ -Bestimmung in einer Wärmeleitfähigkeitszelle ermittelt.

Ein weiterer Teil der Elementaranalysen wurde von Herrn A. Zschka an einem VARIO EL des Herstellers ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GmbH am Institut für Analytische Chemie der Universität des Saarlandes durchgeführt. Hierzu wurden die zu bestimmenden Proben durch Verbrennung in die Oxidationsprodukte  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  überführt, wobei die Stickoxide anschließend zu  $\text{N}_2$  reduziert werden. Als Detektor dient eine hochempfindliche Wärmeleitfähigkeitszelle, in der nacheinander die Anteile von  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bestimmt werden.

#### 4.1.2 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an einem BRUKER AVANCE ULTRASHIELD 400 bei 400.13 MHz für  $^1\text{H}$ -NMR Spektren und 100.6 MHz für  $^{13}\text{C}$ -NMR Messungen. Die Messtemperatur betrug, falls nicht gesondert angegeben 303 K. Die verwendeten deuterierten Lösemitteln sind jeweils in Klammern bei den angegebenen Resonanzen vermerkt. Spektren bei unterschiedlichen  $\text{pH}^*$ -Werten wurden durch Zugabe von  $\text{DCI}$ ,  $\text{KOD}$ , oder  $\text{NaOD}$  zur jeweiligen Probe erhalten. Die Bestimmung des jeweiligen  $\text{pH}^*$ -wertes erfolgte mit einer im wässrigen Lösemittel durch Dreipunktkalibrierung mit Standardpuffern  $\text{pH}=4.0$ ,  $\text{pH}=7.0$  und  $\text{pH}=10.0$  (FLUKA AG) referenzierten METROHM Glaselektrode. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm relativ zu den internen Standards  $\text{TMS} = 0$  ppm, bzw.  $\text{TMPS} = 0$  ppm. Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben, die Multiplizitäten der Signale werden als s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppelduplett, t = Triplett, dt = Doppeltriplett, q = Quartett und m = Multipllett abgekürzt. Die Anzahl der Protonen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurde aus den Integralen bestimmt.

### 4.1.3 Kristallstrukturanalysen

Die Kristallstrukturanalysen wurden von Dr. V. Huch (Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes) auf einem STOE IPDS durchgeführt. Die Messtemperatur ist im kristallographischen Anhang jeweils angegeben. Zur Strukturlösung wurde das Programm SHELXS97 und zur Strukturverfeinerung das Programm SHELXL97 verwendet<sup>83</sup>.

### 4.1.4 Verwendete Chemikalien

Die zur Synthese verwendeten Chemikalien wurden bei den Firmen FLUKA, ALDRICH, ARCOS oder MERCK in größtmöglicher Reinheit käuflich erworben und ohne vorherige Reinigung eingesetzt. Als Lösemittel wurden handelsübliche Produkte der Firma FLUKA, ARCOS und chemisch reine Lösemittel des zentralen Chemikalienlagers der Universität des Saarlandes eingesetzt. Die Liganden C127 und C128 wurden von der CIBA SPEZIALITÄTENCHEMIE GRENZACH GmbH zur Verfügung gestellt.

DMSO: FLUKA, puriss p. a. ACS, 99.9%

DMSO-d<sub>6</sub>: ALDRICH, 99.9% D

Metallsalze: FLUKA, SIGMA ALDRICH

### 4.1.5 Potentiometrische Titrationsen

Die potentiometrischen Titrationsen wurden mit einem pH-Meter 713 oder 780 der Firma METROHM AG und einer pH-Einstabmesskette 6.0222.100, 6.0232.100 oder 6.0259.100 des Herstellers METROHM AG mit interner Ag/AgCl-Referenzelektrode bzw. einer ebenfalls als Einstabmesskette aufgebauten kombinierten pH-Glaselektrode CA21-SC des Herstellers MÖLLER mit interner Ag/AgCl-Referenzelektrode durchgeführt. Die Titrationsen wurden wie folgt durchgeführt: 50 ml der Titrationslösung (50 ml Vollpipette) werden mit 0.1 mol/l KOH respektive 0.1 mol/l HCl Maßlösungen (MERCK) titriert. Es wurden sowohl fertig angesetzte Titrationslösungen im Falle der Titrationsen in wässrigem Medium, als auch selbst mittels Titrisol<sup>®</sup> angesetzten Lösungen im Falle des partiell wässrigen Mediums verwendet. Die Zugabe der Titranden erfolgte durch computergesteuerte Kolbenbüretten 665 oder 765 des Herstellers METROHM AG. Die Ionenstärke der Titrationslösungen wurde durch Zugabe des Inertelektrolyten KCl konstant auf 0.1 mol/l eingestellt.

Zur Kontrolle der Konstanz des Referenzpotenzials der Elektrode wurde vor und nach jeder Messung eine Kalibriertitration durchgeführt. Hierzu wurden jeweils 50 ml einer 2 mmol/l Kalibriersäurelösung (HCl), deren Ionenstärke ebenfalls auf 0.1 mol/l (KCl) eingestellt war, mit 0.1 mol/l KOH titriert. Die Auswertung der Kalibriertitration erfolgte mit der Software TITKURVE<sup>84</sup>, die das Standardpotential  $E^0$  der Elektrode, sowie das  $pK_W$  liefert. Hierbei ist anzumerken, dass das mittels TITKURVE bestimmte  $pK_W$  lediglich zu Kontrollzwecken dient und für die Auswertung der Messungen jeweils der Literaturwert des entsprechenden Mediums eingesetzt wurde.

Die computergestützte Aufnahme der Messdaten und die Steuerung der Kolbenbüretten zur Zugabe des Titranden wurde durch die Software MESSLABOR<sup>85</sup> realisiert.

Alle Titrationsen wurden in thermostatisierten Gefäßen bei einer Temperatur von 25 °C und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, wobei das Schutzgas durch eine mit dem jeweiligen Inertmedium (0.1 mol/l KCl) befüllte Waschflasche geleitet wurde. Die potentiometrischen Messungen mit  $Fe^{2+}$  wurden wegen der hohen Oxidationsempfindlichkeit des Eisen(II) unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Die Herstellung der Titrationslösungen erfolgte in 110 ml Messkolben durch Einwiegen des Liganden und des Inertsalzes in Pulverform. Die Titrationslösungen wurden, sofern nötig mit 1 mol/l HCl auf einen pH-Wert von 2-3 eingestellt. Die Zugabe der Metallionen zu den Titrationslösungen erfolgte mit Hilfe von Stammlösungen der jeweiligen Metalle, von denen entsprechende Mengen abgewogen wurden.

#### 4.1.6 Titrationsen im partiell wässrigen Medium $x_{DMSO} = 0.2$

Alle Messungen im partiell wässrigen Medium DMSO/Wasser wurden bei einem Molenbruch von  $x_{DMSO} = 0.2$  durchgeführt. Bedingt durch die relativ große Volumenkontraktion, welche sich beim Mischen von Dimethylsulfoxid und Wasser einstellt, werden für die Herstellung von 1 Liter Lösung 509.12 ml (= 557.83 g) DMSO und 515.98 ml (= 514.45 g) Wasser bei einer Temperatur von 25 °C benötigt.

Für das Titrationsmittel (0.1 mol/l KOH bei alkalimetrischen respektive 0.1 mol/l HCl bei acidimetrischen Titrationsen) wurde unter Stickstoffatmosphäre zunächst die entsprechende Menge an DMSO in einen 1 l Messkolben eingewogen ( $\rho_{DMSO, T=298\text{ K}} = 1.09566\text{ g/cm}^3$ ), anschließend das entsprechende Titrisol<sup>®</sup> hinzugegeben und der Kolben mit entgastem Wasser bis zur Kalibriermarke aufgefüllt. Um eine Volumenkonstanz zu gewährleisten wurde der Messkolben bei 20 °C über Nacht im Wasserbad temperiert. Nach zweimaligem Auffüllen bis zur Kalibriermarke kann die hergestellte Lösung benutzt werden.

Zur Herstellung der Kalibriersäure wurde nach dem Abwiegen der entsprechenden Menge des Inertsalz KCl ebenfalls zuerst DMSO eingewogen, anschließend die zur Herstellung einer 2 mmol/l Lösung notwendige Menge an Salzsäure über eine Kolbenbürette (Dosimat) aus einer 1 mol/l HCl-Stammlösung zugegeben und mit Wasser bis zur Kalibriermarke aufgefüllt. Das weitere Vorgehen wurde wie oben bei der Darstellung des Titrationsmittels beschrieben durchgeführt.

Die Herstellung der Titrationslösungen erfolgte jeweils in 110 ml Messkolben. Zuerst wurde die entsprechenden Mengen an Inertsalz (KCl) und Ligand abgewogen und falls notwendig eine entsprechende Menge an HCl zugegeben. Das weitere Vorgehen verlief wie oben beschrieben: Einwaage von DMSO, Zugabe von Wasser bis zur Volumenkonstanz. Wurden Titrationslösungen hergestellt, welche zusätzlich Metallionen enthielten, wurden diese nach Zugabe der HCl, durch Einwiegen einer entsprechenden Menge aus einer Metallsalzstammlösung zugegeben.

#### 4.1.7 Gleichgewichtskonstanten

**Gleichgewichtskonstanten** ( $\log \beta$ ) wurden als Konzentrationskonstanten berechnet, dabei wurde der pH-Wert als  $-\log[H^+]$  definiert und der Wert für die Autoprotolyse des DMSO/Wassers  $x_{\text{DMSO}} = 0.2$  als  $\text{p}K_{\text{W}} = 15.59^{37}$  für  $\mu = 0.1$  mol/l KCl bei einer Temperatur von  $T=298$  K vorgegeben. Der  $E^0$ -Wert der Elektrode wurde aus den Kalibrierungsmessungen erhalten. Bei der potentiometrischen Bestimmung wurde das Programm HYPERQUAD 2006<sup>26</sup> verwendet. Das Modell der vorliegenden Gleichgewichte wurde in einem Tableau angegeben. Zur Berechnung der  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte wurden feste Werte für das  $\text{p}K_{\text{W}}$  und die Totalkonzentration an Ligand und Protonen eingesetzt. Das Programm ermittelte mit dem vorgegebenen Modell die Titrationskurve (sowie die daraus resultierenden Gleichgewichtskonstanten), die mit den gemessenen Daten am Besten übereinstimmen. Als Maß für die Übereinstimmung dient der so genannte  $\sigma$ -Wert<sup>29,30</sup>. Der Kurvenfit ist umso besser, je kleiner der  $\sigma$ -Wert. Die Teilchenverteilungen wurden mit Hilfe des Programms HYSS2006<sup>86</sup> erstellt.

**$^1\text{H-NMR}$  Titrationsen** zur Bestimmung der  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte und der Protonierungssequenz von Polyaminen wurden mit dem Programm NMR-Tit<sup>72</sup> ausgewertet. Bei diesen Messungen wurde die Ionenstärke nicht eingestellt.

### 4.1.8 Molecular Modeling

Molecular Modeling Berechnungen wurden mit dem kommerziell erhältlichen Softwarepaket HYPERCHEM PROFESSIONAL 7.5.1<sup>74</sup> unter Verwendung des Kraftfeldes AMBER99<sup>87,88</sup> durchgeführt.

## Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

### 4.1.9 Konditionierung des Kationenaustauscherharzes (AAV 1)

100 g Kationenaustauscherharz DOWEX 50W-X2 wurden nach vorhergehendem Quellen über Nacht und anschließendem Waschen mit Wasser in eine Chromatographiesäule gefüllt. Danach wurde mit 0.5 Liter Wasser und 0.5 Liter 6 mol/l Salzsäure eluiert. Daraufhin wurde die Säule erneut bis zur neutralen Reaktion des Eluats mit Wasser gespült. Nach Verwendung der Säule wurde jedes Mal mit einem Liter 6 mol/l Salzsäure eluiert und anschließend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Eluats gespült.

### 4.1.10 Konditionierung des Anionenaustauscherharzes (AAV 2)

100 g Anionenaustauscherharz DOWEX 2X8 wurden nach vorhergehendem Quellen über Nacht und anschließendem Waschen mit Wasser in eine Chromatographiesäule gefüllt. Danach wurde mit 0.5 Liter Wasser und 1.0 Liter 0.5 mol/l Natronlauge eluiert. Daraufhin wurde die Säule erneut bis zur neutralen Reaktion des Eluats mit Wasser gespült. Nach Verwendung der Säule wurde jedes Mal mit 1 Liter 0.5 mol/l Salzsäure eluiert, dann mit Wasser gespült und dann mit 1 mol/l Natronlauge eluiert bis das Eluat mit salpetersaurer Silbernitratlösung keine Fällung von Silberchlorid mehr ergab. Anschließend wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Eluats gespült.

### 4.1.11 Konditionierung des SEPHADEX<sup>®</sup> C25 Austauscherharzes

50 g SEPHADEX<sup>®</sup> C25 Pulver wurden in 500 ml Wasser gegeben und über Nacht gerührt. Vor dem Gebrauch wurde das Harz mit 500 ml des jeweiligen Eluats konditioniert und anschließend mit Wasser neutral gewaschen.

### 4.1.12 Elementaranalysen der Pyrimidinliganden C127 und C128

Die Pyrimidinliganden C127 und C128 wurden von der CIBA GRENZACH GmbH synthetisiert und zur Untersuchung der koordinationschemischen Eigenschaften zur Verfügung gestellt. Die Elementaranalyse der Proben wurde ebenfalls von der CIBA GRENZACH GmbH durchgeführt, die Proben als freie Liganden erhalten und in den Titrationsexperimenten eingesetzt.

UNQUATERNISIERTER PYRIMIDINLIGAND: C 127

Gehalt Elementaranalyse: 99,7% (0,3% Wasser)

QUATERNISIERTER PYRIMIDINLIGAND: C128

Gehalt Elementaranalyse: 95,7% (4,3% Wasser).

## 4.2 Ligandsynthesen

### Gefahrenhinweise

**Organische Azide** sind potenzielle Sprengstoffe und sollten daher nie in Reinsubstanz isoliert werden, sondern nur in verdünnten Lösungen gehandhabt werden.

**Perchlorate von Metallkomplexen** mit organischen Liganden sind potenzielle Sprengstoffe. Die Lösungen der Komplexe sollten vorsichtig erhitzt werden und dürfen niemals zur Trockne eingedampft werden.

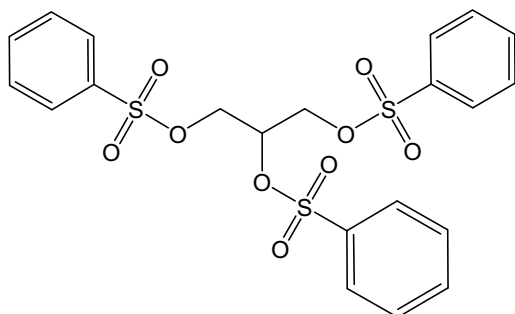


## 4.2.1 Lineare primäre Polyamine

Die Synthesen der Polyamine wurden analog der Vorschrift von A. Zimmer<sup>40</sup> durchgeführt, wobei einige kleinere Änderungen bezüglich der Aufarbeitung der Produkte vorgenommen wurden.

### 4.2.1.1 Synthese von 1,2,3-Triaminopropantrihydrochlorid [trap x 3HCl]

#### Synthese von 1,2,3-Propantribenzolsulfonat



Eine Lösung von Glycerin (4.60 g, 50 mmol) in 100 ml Pyridin<sub>abs.</sub> wird im NaCl/Eis-Bad auf 0°C abgekühlt. Innerhalb einer Stunde wird Benzolsulfonylchlorid (53 g, 300 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung färbt sich orange und ein weißer Feststoff fällt aus. Die Mischung wird über Nacht bei RT weitergerührt und dann über eine

Glasfilterfritte abfiltriert. Die so erhaltene rote Lösung wird unter Rühren auf eine Mischung aus 150 g Eis und konzentrierter HCl (50 ml) gegeben. Man erhält ein zähes, öliges Produkt, von welchem die wässrige Phase abdekantiert wird. Das Öl wird mit 150 ml Methanol versetzt und kurz erhitzt, wobei ein weißer Feststoff ausfällt<sup>[16]</sup>. Dieser wird über eine Glasfilterfritte abgesaugt, mit 0.5 mol/l HCl gewaschen und nochmals abfiltriert. Nach Trocknung i. V. (12 h, 25 °C) erhält man das Produkt als weißen Feststoff (15.4 g, 60%).

Elementaranalyse für C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>S<sub>3</sub> ; M=512.6 g · mol<sup>-1</sup>

% berechnet C : 49.21 H : 3.93

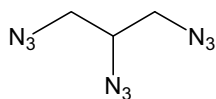
% gefunden C : 49.48 H : 3.91

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 4.13 (d, 4H, CH<sub>2</sub>, J = 5 Hz); 4.75 (qnt, 1H, CH); 7.53-7.58 (m, 6H, aryl-H); 7.67-7.71 (m, 3H, aryl-H); 7.81-7.83 (m, 6H, aryl-H); 7.81-7.83 (m, 6H, aryl-H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 66.4, 74.6, 128.0, 129.5, 134.3, 134.9

<sup>[16]</sup> Diese Prozedur muss gegebenenfalls wiederholt werden bis alles Pyridin aus der Reaktionslösung als Pyridinhydrochlorid entfernt wurde, da dieses das Ausfallen des Produktes stört.

## Synthese von 1,2,3-Triazidopropan



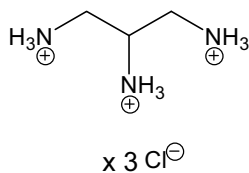
1,2,3-Propantribenzolsulfonat (30.72 g, 60 mmol) werden in 500 ml DMF<sub>abs.</sub> gelöst, mit NaN<sub>3</sub> (19.5 g, 300 mmol) versetzt und 5 h auf 100°C erhitzt. Anschließend wird über Nacht bei RT weitergerührt wobei sich die Lösung rot färbt. Die Mischung wird auf 10°C abgekühlt und mit 250 ml Wasser verdünnt, um überschüssiges NaN<sub>3</sub> zu zerstören und mit Ether extrahiert (6 x 200 ml). Anschließend werden die vereinigte Etherphasen mit Wasser gewaschen (2 x 300 ml).

Eine kleine Probe (5ml) wird über Nacht bei Seite gestellt damit das Lösemittel abdampfen kann. Das Rückstandsprodukt, ein braunes Öl wird zur NMR Charakterisierung des Produktes genutzt.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)                      3.40-3.48 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 3.65 (q, 1H, CH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)                      51.8, 60.4

## Synthese von 1,2,3-Triaminopropantrihydrochlorid [trap x 3HCl]



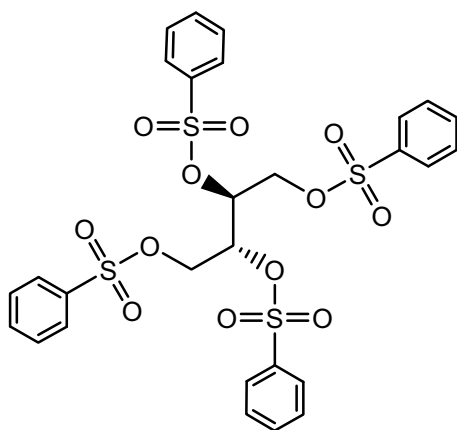
Die Lösung des Triazids (welches aus 60 mmol 1,2,3-Propantribenzosulfonat erhalten wurde) wird mit 300 ml EtOH versetzt, der Ether am RV vorsichtig abdestilliert. Die so erhaltene Lösung wird mit 1800 mg 10% Pd/C versetzt und 48 h im Autoklaven hydriert (H<sub>2</sub>-Druck: 5 bar, 800 Umin<sup>-1</sup>). Da bei der Reaktion kein Druckabfall zu Beobachten ist wird nach jeweils 12 h der Wasserstoff erneuert. Nach Beendigung der Hydrierung wird das Reaktionsgemisch durch zweimaliges Filtrieren durch einen Faltenfilter vom Katalysator getrennt, auf RT abgekühlt und bis auf ca. 100 ml eingeeengt. Man versetzt die Lösung mit 100 ml 6 mol/l HCl und fällt das Hydrochlorid als weißen Feststoff durch Zugabe von kaltem Ethanol (300 ml). Das Produkt wird abgesaugt, in 500 ml Wasser gelöst (pH=2) und auf eine Kationentauschersäule (DOWEX 50-WX2) aufgebracht. Diese wird mit Wasser (1000 ml), 0.5 mol/l HCl (1000 ml) gewaschen und das Produkt mit 1 mol/l HCl eluiert (2000 ml). Einengen am RV liefert 2.59 g eines weißen Feststoffes, was einer Ausbeute von 45% entspricht.

Elementaranalyse	für C <sub>3</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	;	M=198.5 g mol <sup>-1</sup>
% berechnet	C : 18.15	H : 7.11	N : 21.17
% gefunden	C : 18.34	H : 6.90	N : 20.99

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{D}_2\text{O}$ )	pD < 2 :	3.34-3.40 (m, 1H, CH); 3.21-3.25 (dd, 2H, $\text{CH}_2$ ); 2.95-2.30 (dd, 2H, $\text{CH}_2$ )
	pD > 12:	2.68-2.73 (m, 2H); 2.65-2.66 (m, 1H); 2.48-2.51 (m, 2H)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{D}_2\text{O}$ )	pD < 2 :	45.3, 50.0
	pD > 12:	47.1, 57.1

#### 4.2.1.2 Synthese von 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutantetrahydrochlorid [etab x 4HCl]

##### Synthese von *meso*-1,2,3,4-Butantetrabenzolsulfonat



*meso*-Erythrit (12.24 g, 100 mmol) wird in 300 ml Pyridin<sub>abs.</sub> gelöst und im NaCl/Eis-Bad auf 0°C abgekühlt. Unter Rühren wird innerhalb einer Stunde Benzolsulfonylchlorid (106 g, 600 mmol) zugetropft, wobei sich die Lösung orange färbt und ein weißer Feststoff ausfällt. Das Eisbad wird entfernt und die Lösung eine Stunde bei RT weitergerührt. Der Feststoff wird über eine Glasfilterfritte abgesaugt, in 0.5 mol/l HCl (500 ml) aufgerührt<sup>[17]</sup> und wiederum abgesaugt.

Nach Trocknen i.V. erhält man einen weißen Feststoff. Ausbeute: 24.28g (71%).

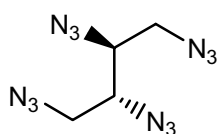
Elementaranalyse	für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_{12}\text{S}_3$	; M=682.8 $\text{g mol}^{-1}$
% berechnet	C : 49.26	H : 3.84
% gefunden	C : 49.26	H : 4.06

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 4.02-4.19 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 4.80 (m, 2H, CH);  
7.53-7.82 (m, 20H, aryl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 66.2, 75.7, 128.1, 129.5, 134.3, 134.6

<sup>17</sup> Um überschüssiges Pyridin als Pyridinhydrochlorid zu entfernen.

### Synthese von *meso*-1,2,3,4-Tetraazido-butan



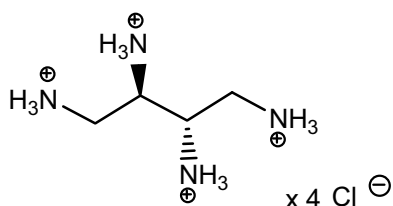
*meso*-1,2,3,4-Butantetrazolbenzolsulfonat (12.16 g, 17.8 mmol), NaN<sub>3</sub> (6.95 g, 106.9 mmol) und DMF<sub>abs.</sub> (200 ml) werden gehandhabt wie in der Vorschrift für 1,2,3-Triazidopropan (siehe Seite 234) beschrieben.

Während der Reaktion färbt sich die Lösung tiefbraun. Sie wird mit Wasser (150 ml) verdünnt und mit Ether extrahiert (4 x 150 ml). Die vereinigten Ether-Phasen werden mit Wasser gewaschen (2 x 200 ml).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 3.68-3.70 (m, 2H, CH); 3.55-3.58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 51.9, 61.4

### Synthese von 1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan-tetrahydrochlorid [etab x 4HCl]



Die Synthese erfolgt wie in der Vorschrift für 1,2,3-Triaminopropantrihydrochlorid beschrieben (siehe Seite 221). Eine Ether-Azid-Lösung (die man aus 17.8 mmol *meso*-1,2,3,4-Butantetrazolbenzolsulfonat erhalten hat), Ethanol (150 ml) und Pd/C 10% (750 mg) werden bei 4.0

bar im Autoklav hydriert. Das Reaktionsgemisch wird wie auf Seite 234 beschrieben aufgearbeitet und auf eine DOWEX 50-WX2 Kationenaustauschersäule aufgebracht. Nach Elution mit 3 mol/l HCl erhält man das Produkt als weißen Feststoff (2.16 g, 46%).

Elementaranalyse	für C <sub>4</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	; M=264.0 gmol <sup>-1</sup>
% berechnet	C : 18.20 H : 6.87 N : 21.22	
% gefunden	C : 18.15 H : 6.73 N : 21.02	

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O) pD < 2 : 3.17-3.22 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>); 3.37-3.41 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>); 3.50-3.54 (m, 2H, CH)

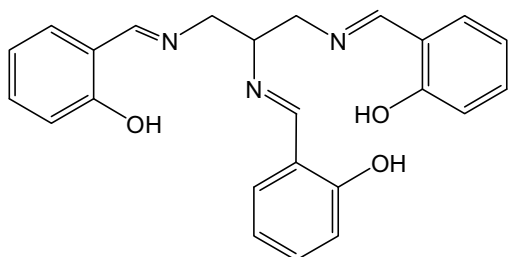
pD > 12 : 2.53 (br, 2H; 2.68 (br, 2H); 2.76-2.78 (br, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O) pD < 2 : 43.4, 54.0

pD > 12 : 46.0, 58.3

## 4.2.2 Salicylderivate linearer, primärer Polyamine

### 4.2.2.1 Synthese von N,N,N-Tris[*E*-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2,3-Triaminpropan [sal<sub>3</sub>trap-IMIN]



5.96 g (30 mmol) trap x 3HCl werden zuerst in 150 ml MeOH gelöst. Anschließend werden 12 ml Triethylamin zugegeben. Nach dem Aufklaren der Lösung werden 18 ml Salicyl-2-carbaldehyd zupipettiert und die Lösung wird bei RT für 2-3 Stunden gerührt. Danach wird der Feststoff über

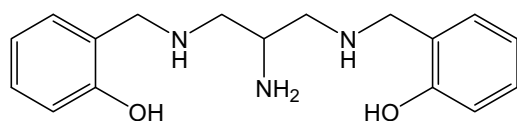
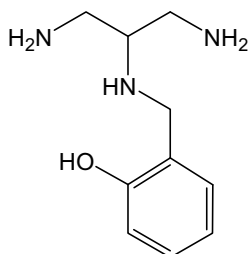
eine Glasfilterfritte abgesaugt und mit MeOH gespült. Nach dem Trocknen i.V. erhält man einen gelben Feststoff (7.54 g ,87% ).

Elementaranalyse	für C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ; M=401.458 g mol <sup>-1</sup>		
% berechnet	C : 71.80	H : 5.78	N : 10.47
% gefunden	C : 72.03	H : 5.72	N : 10.41

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 3.94 (m, 5H); 6.88 (m, 6H); 7.33 (t, 3H); 7.42 (m, 3H); 8.60 (s, 3H)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 61.30, 68.82, 116.34, 118.49, 118.55, 118.64, 131.63, 132.37, 160.23, 160.33, 166.65, 167.32

#### 4.2.2.2 Synthese von N<sup>2</sup>-Mono(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>1</sub>trap] und N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>2</sub>trap]



2.99 g (7.5 mmol) *N,N,N*-Tris[*E*-(2-hydroxyphenyl)methylidene]-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>3</sub>trap-IMIN] werden in 90 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung werden langsam 4.75 g (22.4 mmol) Natriumtriacetoxyborhydrid gegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Rückstand wird abfiltriert und die erhaltene Lösung auf pH=1 gebracht. Die Lösung wird eingengt und auf einen DOWEX 50-WX2

Kationenaustauscher gegeben. Der beladene Kationenaustauscher wird mit Wasser, 0.5 mol/l und 1 mol/l HCl gewaschen, und das Produkt mit 3 mol/l [sal<sub>1</sub>trap] und 6 mol/l HCl eluiert. Man erhält 395 mg (12%) blass-orangen Feststoff [sal<sub>2</sub>trap] aus der 6 mol/l Fraktion.

Elementaranalyse	für C <sub>4</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> OCl <sub>3</sub> [sal <sub>1</sub> trap x 3HCl] ; M = 304.644 g mol <sup>-1</sup>		
% berechnet:	C : 39.43	H : 6.61	N : 13.79
% gefunden:	C : 39.73	H : 6.51	N : 11.23

Elementaranalyse	für C <sub>17</sub> H <sub>18.3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3.3</sub> Cl <sub>3</sub> [sal <sub>2</sub> trap x <sup>4</sup> / <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O x 3HCl]; M = 434.789 g mol <sup>-1</sup>		
% berechnet:	C : 46.96	H : 6.65	N : 9.67
% gefunden:	C : 46.11	H : 6.13	N : 9.86

#### [sal<sub>1</sub>trap]

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O) 3.47-3.67 (m, 5H, CH<sub>2</sub>); 4.07-4.17 (m, 1H, CH); 4.32-4.44 (m, 2H, CH); 6.96-7.04 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 7.35-7.43 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)

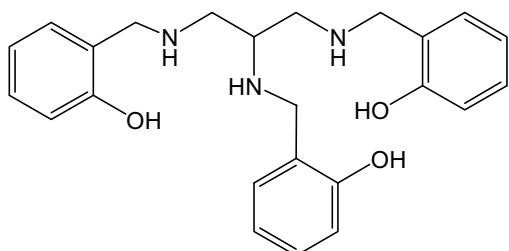
<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O) 42.2, 42.5, 49.4, 49.6, 50.3, 51.0, 118.6, 119.3, 123.6, 134.1, 134.9, 134.9, 158.0

[sal<sub>2</sub>trap]

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O) 3.57-3.74 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 4.22-4.29 (m, 1H, CH); 4.30-4.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 7.03 (d, 4H, CH<sub>2</sub>); 7.31-7.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O) 48.3, 48.8, 49.6, 51.0, 54.7, 118.6, 119.3, 123.7, 134.4, 119.9, 134.9, 157.7, 158.0

### 4.2.2.3 Synthese von N,N,N-Tris(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>3</sub>trap]



4 g (10 mmol) sal<sub>3</sub>trap-IMIN werden in 100 ml MeOH suspendiert. Anschließend gibt man unter Rühren 4 g NaBH<sub>4</sub> portionsweise hinzu (Vorsicht stark exotherme Reaktion mit Wasserstoffentwicklung) und rührt weiter bis sich der entstandene Niederschlag vollständig aufgelöst hat.

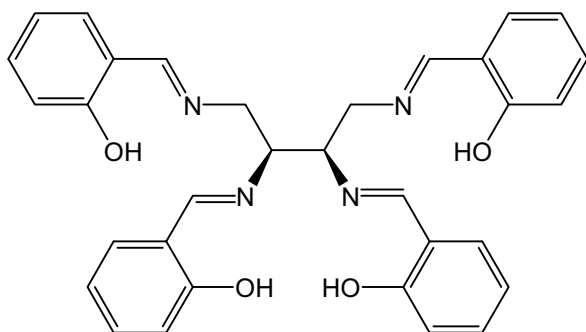
Das Lösemittel wird abdestilliert und der Rückstand in 200 ml Wasser aufgenommen. Durch Zugabe von HCl (beginnend mit 6 mol/l) wird ein pH-Wert von 7-8 eingestellt wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Dieser wird durch eine D4-Glasfilterfritte abfiltriert und i. V. getrocknet. Die Ausbeutespannen differierten zwischen 20 und 60% bedingt durch die Fällung mit HCl.

Elementaranalyse	für C <sub>24</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ; M=480.427 g mol <sup>-1</sup>		
% berechnet	C : 60.00	H : 6.504	N : 8.746
% gefunden	C : 60.62	H : 6.019	N : 8.648

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O) pD < 2 : 3.62 (d, 4H); 4.10 (t, 1H); 4.22 (s, 2H); 4.29 (s, 4H); 7.01 (m, 6H); 7.39 (m, 6H)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O) pD < 2 : 44.23, 45.58, 45.93, 52.18, 115.19, 115.28, 117.51, 118.82, 130.31, 131.22, 155.76, 155.79

#### 4.2.2.4 Synthese von N,N,N,N-Tetra[*E*-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2*R*,3*S*-Tetraaminobutan [sal<sub>4</sub>etab-IMIN]



1.98 g (7 mmol) etab x 4HCl werden in 150 ml MeOH<sub>abs.</sub> gelöst und anschließend mit 3.90 g Triethylamin versetzt. Anschließend werden 6 ml Salicyl-2-carbaldehyd zupipettiert und bei RT über Nacht gerührt. Der entstandene gelbe Feststoff wird über eine D4-Glasfilterfritte abgesaugt und mit MeOH

gespült. Nach dem Trocknen i.V. erhält man das Imin als gelben Feststoff (3.66 g ,98%).

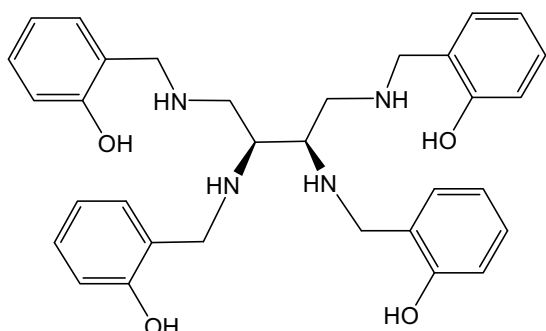
Elementaranalyse	für C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	;	M=534.605 g mol <sup>-1</sup>
% berechnet	C : 71.89	H : 5.66	N : 10.480
% gefunden	C : 71.44	H : 5.44	N : 10.440

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 3.90 (m, 2H); 4.04 (m, 4H); 6.84 (m, 8H); 7.37 (m, 8H); 8.54 (s, 2H); 8.63 (s, 2H); 13.07 (s, 2H); 13.20 (s, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 48.53, 60.42, 71.01, 116.34, 118.54, 131.62, 132.37, 160.29, 167.22



#### 4.2.2.5 Synthese von N,N,N,N-Tetra(2-hydroxybenzyl)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [sal<sub>4</sub>etab]



2.690 g (5 mmol) sal<sub>4</sub>etab-IMIN werden in 100 ml MeOH gelöst. Unter Rühren werden 2 g NaBH<sub>4</sub> portionsweise zugegeben (Vorsicht stark exotherme Reaktion mit Wasserstoffentwicklung). Die Reaktionsmischung wird bis zum Aufklaren des entstandenen Niederschlags gerührt. Anschließend wird das Lösemittel

abdestilliert und mit HCl das Hydrochlorid gefällt. Nach Trocknen i.V. erhält man einen elfenbeinfarbenen Feststoff. Die Ausbeutespannen differierten zwischen 20 und 60% bedingt durch die Fällung mit HCl.

Elementaranalyse für Cl<sub>4</sub>C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> ; M=670.07 g mol<sup>-1</sup>

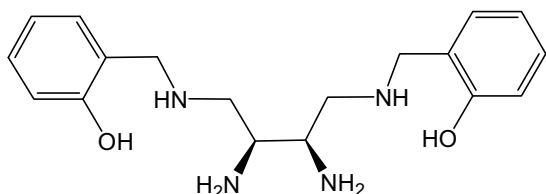
% berechnet C : 57.36 H : 6.47 N : 8.36

% gefunden C : 57.37 H : 5.96 N : 8.16

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 2.64 (m, 4H); 2.89 (s, 2H), 3.70 (m, 8H); 6.71 (m, 5H);  
6.78 (m, 5 H); 7.07 (m, 10H)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 47.52, 47.98, 49.26, 56.82, 115.16, 118.43, 124.00, 125.41,  
127.71, 129.00, 156.33, 156.62.

#### 4.2.2.6 Synthese von N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [sal<sub>2</sub>etab]



2.690 g (5 mmol) sal<sub>4</sub>etab-IMIN werden zusammen mit 2.331 g Na(OAC)<sub>3</sub>BH in 250 ml THF gelöst und unter Rühren 30 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 5 ml

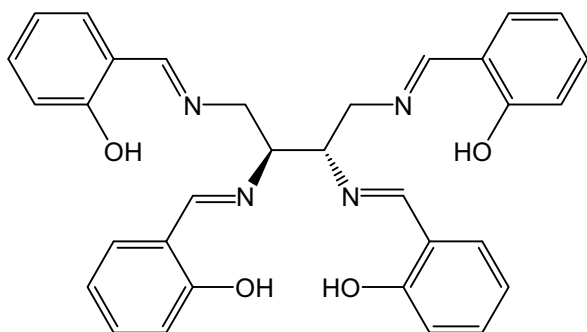
HCl<sub>konz</sub> zugegeben. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird der entstandene Niederschlag durch eine Glasfilterfritte filtriert. Danach wird die wässrige Phase eingengt, wieder mit Wasser versetzt und mit HCl ein pH-Wert von 2-3 eingestellt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf eine DOWEX 50-WX2 Kationenaustauschersäule aufgebracht und mit 1 l Wasser gespült. Danach erfolgt die Elution mit 0.5 mol/l HCl, 1 mol/l HCl und 6 mol/l HCl. Nach dem Einengen der 6 mol/l Fraktion am Rotationsverdampfer erhält man 4 g (80%) eines gelben Feststoffes [sal<sub>2</sub>etab x 4HCl].

Elementaranalyse	für Cl <sub>4</sub> C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ; M=492.268 g mol <sup>-1</sup>		
% berechnet	C : 43.92	H : 6.14	N : 11.38
% gefunden	C : 44.58	H : 6.59	N : 10.66

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O) 3.55 (m, 2H); 4.21 (m, 1H); 4.38 (m, 2H); 7.02 (m, 2H); 7.41 (m, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O) 48.16, 48.71, 51.09, 54.87, 118.63, 119.10, 119.30, 119.39, 123.63, 123.68, 134.48, 134.89, 134.94, 135.03, 157.59, 157.81, 158.03

#### 4.2.2.7 Synthese von N,N,N,N-Tetra[*E*-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2*S*,3*S*-Tetraaminobutan [sal<sub>4</sub>ftab-IMIN]



1.98 g (7 mmol) *ftab* x 4HCl werden in 150 ml MeOH<sub>abs.</sub> gelöst und anschließend mit 3.90 g Triethylamin versetzt. Anschließend werden 6 ml Salicyl-2-carbaldehyd zupipettiert und bei RT über Nacht gerührt. Der entstandene gelbe Feststoff wird über eine D4-Glasfilterfritte abgesaugt und mit MeOH

gespült. Nach dem Trocknen i.V. erhält man das Imin als gelben Feststoff (3.50 g ,94%).

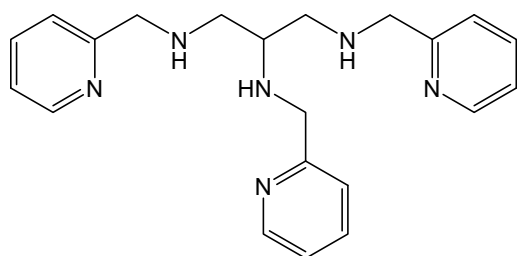
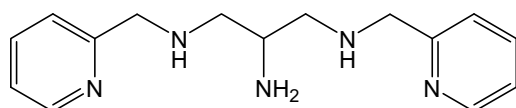
Elementaranalyse	für C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	; M=534.605 g mol <sup>-1</sup>
% berechnet	C : 71.89    H : 5.66	N : 10.480
% gefunden	C : 72.11    H : 5.73	N : 10.541

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)    3.78 (m, 2H); 4.00 (m, 4H); 6.86 (m, 8H); 7.35 (m, 8H);  
8.52 (s, 2H); 8.58 (s, 2H); 13.17 (s, 2H); 13.25 (s, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)    45.31, 60.86, 70.21, 116.33, 118.51, 131.63, 132.60, 160.25,  
167.42

### 4.2.3 Pyridylderivate linearer, primärer Polyamine

#### 4.2.3.1 Synthese von N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2,3-Triaminopropan [py<sub>2</sub>trap<sub>sym</sub>] und N,N,N-Tris(2-pyridylmethyliden)-1,2,3-Triaminopropan [py<sub>3</sub>trap]

py<sub>3</sub>trappy<sub>2</sub>trap<sub>sym</sub>

1.2 g (6 mmol) trap werden in 50 ml Methanol suspendiert. Zur vollständigen Deprotonierung werden 1.8 g (18 mmol) = 2.5 ml Triethylamin zugegeben. Die Lösung wird mit 6.0 ml (60 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd versetzt, wobei diese sich nach Gelb (Iminbildung) und anschließend nach Grün färbt. Man lässt 2 h bei RT rühren und setzt im Anschluss 1 g NaBH<sub>4</sub> zu (Wasserstoffentwicklung). Ist das ganze Salz zugegeben, trübt sich die Lösung. Die Lösung mit 50 ml Wasser verdünnt, mit 3

mol/l HCl auf einen pH von ca. 2 angesäuert (Rotorange) und auf eine DOWEX 50-WX2 Kationentauschersäule gegeben. Eluiert wird mit Wasser, 0.5 mol/l HCl, 1 mol/l, und 3 mol/l HCl. Die 3 molare Fraktion wird am RV zur Trockene eingengt.

1 g des py<sub>x</sub>trap Rohproduktes werden in 250 ml Wasser gelöst, der pH-Wert der Lösung wird durch Zugabe von KOH auf ca. 8 eingestellt. Man versetzt mit 1.2 g NiCl<sub>2</sub> und erhält eine violette Lösung der Nickel(II)-Komplexe. Die violette Lösung wird auf eine SEPHADEX C25 Säule aufeluiert mit Wasser und 0.01 mol/l Trinatriumcitratlösung (entfernen von überschüssigem Nickel(II) als grüne Bande) versetzt. Eluieren mit 0.02 mol/l Trinatriumcitratlösung liefert zwei Banden (violett und rosa) welche auf die Hälfte des Volumens reduziert werden und auf einem DOWEX 50-WX2 Kationentauscher entsalzt (1 mol/l HCl) werden. Die 6 mol/l Fraktionen wird zur Trockne eingengt.

Die Ausbeuten der einzelnen Produkte unterlagen sehr starker Schwankungen. Bedingt durch die große Hygroskopie konnten die Ausbeuten nicht eindeutig bestimmt werden.

1. Fraktion violett (0.02 mol/l) identifiziert als py<sub>2</sub>trap
2. Fraktion rosa (0.02 mol/l) identifiziert als py<sub>3</sub>trap

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte durch NMR-Spektroskopie.

---

**[py<sub>2</sub>trap<sub>sym</sub>]**

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O) pD<2      3.49 (m, 2H); 3.59 (m, 2H); 4.01 (t, 1H, 8.0 Hz); 4.63 (s, 4H);  
8.05 (t, 2H, 8.0 Hz); 8.14 (d, 2H, 8.0 Hz); 8.60 (t, 2H, 8.0 Hz);  
8.83 (t, 2H, 8.0 Hz)

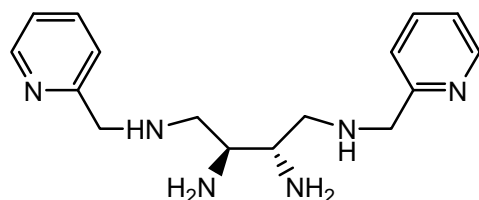
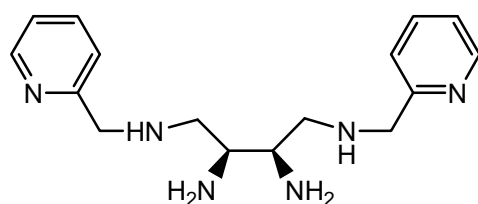
<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O) pD<2      50.72, 50.88, 51.70, 129.95, 130.19, 145.51, 149.88, 151.42

**[py<sub>3</sub>trap]**

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O) pD>10      3.75 (d, 2H, 4.0 Hz); 3.82 (m, 1H); 4.56 (s, 2H); 4.96 (d, 4H, 4.0  
Hz); 8.01 (t, 1H, 8.0 Hz); 8.10 (d, 1H, 8.0 Hz); 8.27 (t, 2H, 8.0  
Hz); 8.46 (d, 2H, 8.0 Hz); 8.59 (t, 1H, 8.0 Hz); 8.74 (d, 1H, 8.0  
Hz); 8.81 (t, 2H, 8.0 Hz); 9.00 (d, 2H, 4.0 Hz)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O) pD>10      49.52, 50.32, 51.77, 54.98, 128.59, 128.95, 131.03, 131.84,  
143.07, 145.49, 146.23, 149.65, 150.91, 155.87

#### 4.2.3.2 **Synthese von N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2S,3S,4-Tetraaminobutan [py<sub>2</sub>ftab ] und N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2R,3S,4-Tetraaminobutan [py<sub>2</sub>etab]**

py<sub>2</sub>ftabpy<sub>2</sub>etab

Die Synthese beider Derivate verlief analog, lediglich bei der Auftrennung der einzelnen Derivate wurden unterschiedliche Trennverfahren angewendet.

1.66 g (6.0 mmol) ftab (respektive etab) x 4 HCl x 0.75 H<sub>2</sub>O werden in 50 ml Methanol suspendiert. Zur vollständigen Deprotonierung werden 2.42 g (24 mmol) = 3.4 ml Triethylamin zugegeben. Die Lösung wird mit 6.1 ml (64 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd versetzt, wobei diese sich nach Gelb (Iminbildung) und anschließend nach Grün färbt. Man lässt 2 h bei RT rühren und setzt im Anschluss portionsweise 1 g NaBH<sub>4</sub> zu (Wasserstoffentwicklung).

Ist das gesamte Menge an Reduktionsmittel zugegeben, trübt sich die Lösung. Die Lösung wird mit 50 ml Wasser verdünnt mit 3 mol/l HCl auf einen pH von ca. 2 angesäuert und die orangefarbene Lösung auf eine DOWEX 50-WX2 Kationentauschersäule gegeben.

Eluiert wird mit Wasser, 1 mol/l, 3 mol/l und 6 mol/l HCl. Die 6 molare Fraktion wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt.

Die Trennungen erfolgt durch kombinierte Größenausschluss- und Kationenaustauschchromatographie auf einer C-25 SEPHADEX Säule. Im Falle des py<sub>2</sub>etab Derivates war eine Trennstrecke von fast 2 m notwendig um eine Auftrennung zu gewährleisten. Das py<sub>2</sub>ftab Derivat kann über eine konventionelle 500 mm Säule getrennt werden.

1.8 g des py<sub>x</sub>etab (py<sub>x</sub>ftab) Rohproduktes werden in 100 ml Wasser gelöst, der pH-Wert der Lösung wird durch Zugabe von KOH auf ca. 8 eingestellt. Man versetzt mit 2.5 g CuSO<sub>4</sub> und erhält eine tiefblaue Lösung der Kupfer(II)-Komplexe. Die blaue Lösung wird auf eine SEPHADEX Säule aufeluiert mit Wasser und 0.01 mol/l Natriumcitratlösung (entfernen von überschüssigem Kupfer(II) als blaue Bande) versetzt. Eluieren mit 0.02 mol/l Trinatriumcitratlösung liefert zahlreiche, oft stark verbreiterte Banden. Die erste Bande wird auf die Hälfte des Volumens reduziert und auf einem Kationentauscher entsalzt (1 mol/l HCl).

Anschließendes eluieren mit 6 mol/l HCl liefert eine Fraktion welche zur Trockne eingengt wird.

Die Ausbeuten der einzelnen Produkte unterlagen sehr starker Schwankungen. Bedingt durch die große Hygroskopie konnten die Ausbeuten nicht eindeutig bestimmt werden.

Die Charaktisierung erfolgte durch NMR-Spektroskopie.

[py<sub>2</sub>etab]

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O) pD>12      3.62 (m, 4H); 4.20 (m, 1H); 4.50 (m, 2H); 4.76 (m, 1H); 8.13 (m, 4H); 8.72 (m, 4H)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O) pD>12      49.9, 51.8, 58.8, 130.1, 144.9, 150.0, 156.1

[py<sub>2</sub>ftab]

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O) pD<2      3.51 (m, 1H); 3.71 (dd, 1H, 4.0 Hz <sup>1</sup>J, 8.0 Hz <sup>2</sup>J); 4.20 (d, 1H, 8.0 Hz); 4.64 (d, 2H, 8.0 Hz); 8.09 (t, 1H, 8.0 Hz); 8.20 (d, 1H, 8.0 Hz); 8.62 (t, 1H, 8.0 Hz); 8.84 (d, 1H, 8.0 Hz)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O) pD<2      46.1, 51.5, 58.5, 130.0, 144.9, 150.6, 176.1

## A1 Kristallographischer Anhang

### Kristallstruktur von 6-(4-(4-Methyl-1,4-diazacyclohexan)pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-yl)pyrimidin-4-ol [C127]

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Operator	Dr. Volker Huch	
Diffraktometer	SIEMENS STOE IPDS	
Zusammensetzung	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O	
Molmasse [g/mol]	348.41	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zellkonstanten	a = 11.478(2)	α = 90°
	b = 16.086(3)	β = 90°
	c = 19.199(4)	γ = 90°
Volumen	3544.7(12) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.306 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.086 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1472	
Kristallgröße	0.15 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	2.42 to 25.99°	
h,k,l Bereich	-14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -23 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	26698	
Unabhängige Reflexe	3481 [R(int) = 0.1711]	
Vollständigkeit zu Theta = 25.99°	100.0 %	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3481 / 0 / 239	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.747	
R/R <sub>w</sub> für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0442, wR2 = 0.0830	
R für alle Reflexe	R1 = 0.1714, wR2 = 0.1192	
Restelektronendichte	0.190 und -0.215 e. <sup>-3</sup>	



Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  
 $U(\text{eq}) = 1/3$  der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(51)	2871(3)	2092(2)	3332(2)	41(1)
C(31)	4352(3)	2593(2)	2574(2)	54(1)
C(41)	3418(3)	2056(2)	2696(2)	48(1)
C(21)	4686(3)	3137(2)	3093(2)	54(1)
C(11)	4085(4)	3143(3)	3709(2)	61(1)
N(11)	3177(3)	2628(2)	3841(2)	53(1)
C(32)	-7(3)	583(2)	3800(2)	46(1)
C(12)	1870(3)	1531(2)	3486(2)	40(1)
C(22)	396(3)	655(2)	3135(2)	40(1)
C(42)	562(3)	1004(2)	4363(2)	46(1)
N(12)	1352(2)	1149(2)	2971(1)	41(1)
N(22)	1546(3)	1461(2)	4161(2)	43(1)
O(1)	259(2)	997(2)	4977(1)	56(1)
C(23)	499(3)	83(2)	1950(2)	43(1)
C(13)	-146(3)	209(2)	2545(2)	39(1)
C(33)	23(3)	-380(2)	1385(2)	45(1)
C(43)	-1126(3)	-658(2)	1474(2)	51(1)
C(53)	-1692(3)	-491(2)	2085(2)	52(1)
N(13)	-1255(3)	-70(2)	2633(2)	48(1)
C(44)	306(4)	-1144(2)	267(2)	59(1)
C(24)	2481(4)	-1275(3)	954(2)	56(1)
C(34)	844(3)	-1997(2)	437(2)	56(1)
C(14)	1927(3)	-436(3)	778(2)	56(1)
C(54)	2637(4)	-2755(3)	619(2)	75(1)
N(14)	654(3)	-502(2)	779(2)	53(1)
N(24)	2117(3)	-1928(2)	447(2)	50(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und –winkel [°].

---

C(51)-N(11)	1.350(4)
C(51)-C(41)	1.375(5)
C(51)-C(12)	1.490(5)
C(31)-C(21)	1.380(5)
C(31)-C(41)	1.397(5)
C(21)-C(11)	1.369(5)
C(11)-N(11)	1.355(5)
C(32)-C(22)	1.362(5)
C(32)-C(42)	1.433(5)
C(12)-N(12)	1.308(4)
C(12)-N(22)	1.352(4)
C(22)-N(12)	1.390(4)
C(22)-C(13)	1.479(5)
C(42)-O(1)	1.228(4)
C(42)-N(22)	1.404(4)
C(23)-C(13)	1.375(5)
C(23)-C(33)	1.426(5)
C(13)-N(13)	1.361(4)
C(33)-N(14)	1.384(5)
C(33)-C(43)	1.403(5)
C(43)-C(53)	1.367(5)
C(53)-N(13)	1.349(4)
C(44)-N(14)	1.480(4)
C(44)-C(34)	1.540(5)
C(24)-N(24)	1.491(4)
C(24)-C(14)	1.531(5)
C(34)-N(24)	1.466(5)
C(14)-N(14)	1.465(4)
C(54)-N(24)	1.494(5)
N(11)-C(51)-C(41)	123.4(3)
N(11)-C(51)-C(12)	116.3(3)
C(41)-C(51)-C(12)	120.2(3)
C(21)-C(31)-C(41)	119.0(4)
C(51)-C(41)-C(31)	118.3(4)
C(11)-C(21)-C(31)	119.2(4)
N(11)-C(11)-C(21)	123.0(4)
C(51)-N(11)-C(11)	117.1(3)

---

C(22)-C(32)-C(42)	120.8(3)
N(12)-C(12)-N(22)	124.1(3)
N(12)-C(12)-C(51)	119.0(3)
N(22)-C(12)-C(51)	116.9(3)
C(32)-C(22)-N(12)	122.0(3)
C(32)-C(22)-C(13)	122.2(3)
N(12)-C(22)-C(13)	115.8(3)
O(1)-C(42)-N(22)	119.8(3)
O(1)-C(42)-C(32)	126.2(4)
N(22)-C(42)-C(32)	113.9(3)
C(12)-N(12)-C(22)	117.1(3)
C(12)-N(22)-C(42)	122.0(3)
C(13)-C(23)-C(33)	120.2(3)
N(13)-C(13)-C(23)	124.0(3)
N(13)-C(13)-C(22)	117.3(3)
C(23)-C(13)-C(22)	118.8(3)
N(14)-C(33)-C(43)	123.4(3)
N(14)-C(33)-C(23)	120.9(3)
C(43)-C(33)-C(23)	115.6(4)
C(53)-C(43)-C(33)	119.4(4)
N(13)-C(53)-C(43)	126.2(4)
C(53)-N(13)-C(13)	114.6(3)
N(14)-C(44)-C(34)	111.9(3)
N(24)-C(24)-C(14)	111.1(3)
N(24)-C(34)-C(44)	109.6(3)
N(14)-C(14)-C(24)	110.5(3)
C(33)-N(14)-C(14)	120.9(3)
C(33)-N(14)-C(44)	121.0(3)
C(14)-N(14)-C(44)	108.6(3)
C(34)-N(24)-C(24)	110.0(3)
C(34)-N(24)-C(54)	109.5(3)
C(24)-N(24)-C(54)	111.8(3)

---

Äquivalente Atome wurden durch Symmetrietransformationen generiert.

## Kristallstruktur von N,N,N-Tris[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>3</sub>trap-IMIN]

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Operator	Dr. Volker Huch	
Diffraktometer	SIEMENS STOE IPDS	
Zusammensetzung	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	
Molmasse [g/mol]	401.45	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	I2	
Zellkonstanten	a = 12.4341(15) Å	α = 90°
	b = 5.2529(7) Å	β = 95.837(7)°
	c = 31.884(5) Å	γ = 90°
Volumen	2071.7(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.287 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.086 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	848	
Kristallgröße	0.3 x 0.1 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	1.28 to 27.77°.	
h,k,l Bereich	-14 ≤ h ≤ 15, -3 ≤ k ≤ 6, -41 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	6082	
Unabhängige Reflexe	2850 [R(int) = 0.0304]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.77°	78.2 %	
Absorptionskorrektur	Keine	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2850 / 1 / 363	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.031	
R/R <sub>w</sub> für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0787	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0604, wR2 = 0.0889	
Restelektronendichte	0.158 und -0.212 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8248(2)	1174(6)	-1144(1)	26(1)
N(1)	7512(2)	-897(5)	-1283(1)	27(1)
C(11)	7284(2)	-1222(6)	-1683(1)	27(1)
C(12)	6576(2)	-3262(6)	-1852(1)	26(1)
C(13)	6371(2)	-3561(7)	-2292(1)	32(1)
C(14)	5728(2)	-5532(7)	-2462(1)	35(1)
C(15)	5283(2)	-7227(7)	-2196(1)	33(1)
C(16)	5443(2)	-6942(7)	-1758(1)	31(1)
C(17)	6088(2)	-4948(6)	-1588(1)	27(1)
O(1)	6229(1)	-4702(5)	-1160(1)	32(1)
C(2)	9313(2)	121(7)	-922(1)	27(1)
N(2)	9865(2)	-1381(5)	-1220(1)	26(1)
C(21)	10826(2)	-770(6)	-1292(1)	25(1)
C(22)	11430(2)	-2239(6)	-1573(1)	23(1)
C(23)	12505(2)	-1583(6)	-1627(1)	27(1)
C(24)	13102(2)	-3004(7)	-1883(1)	29(1)
C(25)	12639(2)	-5123(7)	-2091(1)	28(1)
C(26)	11581(2)	-5806(6)	-2045(1)	27(1)
C(27)	10982(2)	-4416(6)	-1785(1)	25(1)
O(2)	9950(1)	-5164(4)	-1737(1)	30(1)
C(3)	9140(2)	-1538(7)	-543(1)	29(1)
N(3)	8666(2)	-35(5)	-227(1)	27(1)
C(31)	7760(2)	-693(6)	-104(1)	27(1)
C(32)	7247(2)	803(6)	206(1)	28(1)
C(33)	6240(2)	54(8)	329(1)	34(1)
C(34)	5728(3)	1445(7)	618(1)	39(1)
C(35)	6235(2)	3616(7)	795(1)	38(1)
C(36)	7235(2)	4382(7)	684(1)	34(1)
C(37)	7740(2)	2996(6)	389(1)	27(1)
O(3)	8713(2)	3815(4)	281(1)	33(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] and –winkel [°].

---

C(1)-N(1)	1.461(4)
C(1)-C(2)	1.539(3)
N(1)-C(11)	1.289(3)
C(11)-C(12)	1.454(4)
C(12)-C(17)	1.401(4)
C(12)-C(13)	1.411(3)
C(13)-C(14)	1.384(4)
C(14)-C(15)	1.383(5)
C(15)-C(16)	1.398(4)
C(16)-C(17)	1.395(4)
C(17)-O(1)	1.364(3)
C(2)-N(2)	1.459(4)
C(2)-C(3)	1.523(4)
N(2)-C(21)	1.281(3)
C(21)-C(22)	1.447(4)
C(22)-C(23)	1.408(4)
C(22)-C(27)	1.414(4)
C(23)-C(24)	1.377(4)
C(24)-C(25)	1.390(5)
C(25)-C(26)	1.386(4)
C(26)-C(27)	1.378(4)
C(27)-O(2)	1.365(3)
C(3)-N(3)	1.453(4)
N(3)-C(31)	1.277(3)
C(31)-C(32)	1.458(4)
C(32)-C(37)	1.404(4)
C(32)-C(33)	1.407(4)
C(33)-C(34)	1.381(4)
C(34)-C(35)	1.395(5)
C(35)-C(36)	1.387(4)
C(36)-C(37)	1.389(4)
C(37)-O(3)	1.361(3)
N(1)-C(1)-C(2)	110.8(2)
C(11)-N(1)-C(1)	117.9(2)
N(1)-C(11)-C(12)	121.8(3)
C(17)-C(12)-C(13)	118.7(3)
C(17)-C(12)-C(11)	121.8(2)

---

C(13)-C(12)-C(11)	119.5(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.8(3)
C(15)-C(14)-C(13)	119.5(3)
C(14)-C(15)-C(16)	121.2(3)
C(17)-C(16)-C(15)	119.1(3)
O(1)-C(17)-C(16)	118.0(3)
O(1)-C(17)-C(12)	121.4(2)
C(16)-C(17)-C(12)	120.6(2)
N(2)-C(2)-C(3)	108.7(3)
N(2)-C(2)-C(1)	109.6(2)
C(3)-C(2)-C(1)	112.7(2)
C(21)-N(2)-C(2)	119.4(2)
N(2)-C(21)-C(22)	122.0(3)
C(23)-C(22)-C(27)	118.2(3)
C(23)-C(22)-C(21)	120.3(3)
C(27)-C(22)-C(21)	121.5(2)
C(24)-C(23)-C(22)	121.0(3)
C(23)-C(24)-C(25)	119.7(3)
C(26)-C(25)-C(24)	120.5(3)
C(27)-C(26)-C(25)	120.3(3)
O(2)-C(27)-C(26)	119.1(3)
O(2)-C(27)-C(22)	120.6(3)
C(26)-C(27)-C(22)	120.3(3)
N(3)-C(3)-C(2)	109.9(3)
C(31)-N(3)-C(3)	119.9(3)
N(3)-C(31)-C(32)	121.4(3)
C(37)-C(32)-C(33)	118.4(3)
C(37)-C(32)-C(31)	121.5(3)
C(33)-C(32)-C(31)	120.1(3)
C(34)-C(33)-C(32)	121.5(3)
C(33)-C(34)-C(35)	118.9(3)
C(36)-C(35)-C(34)	120.9(3)
C(35)-C(36)-C(37)	119.9(3)
O(3)-C(37)-C(36)	118.6(3)
O(3)-C(37)-C(32)	121.1(3)
C(36)-C(37)-C(32)	120.3(3)

---

Äquivalente Atome wurden durch Symmetrietransformationen generiert.

## Kristallstruktur von [Fe(III)<sub>2</sub>sal<sub>3</sub>trap-IMIN(DMSO)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Operator	Dr. Volker Huch	
Diffraktometer	SIEMENS STOE IPDS	
Zusammensetzung	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> FeN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	
Molmasse [g/mol]	454.28	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zellkonstanten	a = 14.368(5) Å	α = 90°
	b = 11.839(4) Å	β = 90°
	c = 23.108(8) Å	γ = 90°
Volumen	3931(2) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.535 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.801 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1880	
Kristallgröße	0.6 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta Bereich	1.76 to 26.00°.	
h,k,l-Bereich	-17<=h<=14, -14<=k<=13, -28<=l<=28	
Gemessene Reflexe	19438	
Unabhängige Reflexe	3828 [R(int) = 0.0358]	
Vollständigkeit zu Theta = 26.00°	99.1 %	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3828 / 0 / 360	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.032	
R/R <sub>w</sub> für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0881	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0512, wR2 = 0.0974	
Restelektronendichte	0.356 und -0.651 e.Å <sup>-3</sup>	



Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	1465(1)	7443(1)	4810(1)	13(1)
C(2)	2597(2)	5984(2)	5549(1)	16(1)
C(3)	3332(2)	6265(2)	5107(1)	19(1)
C(1)	1933(2)	5086(2)	5331(1)	17(1)
N(1)	1360(1)	5597(2)	4876(1)	14(1)
N(2)	2036(1)	7003(2)	5630(1)	16(1)
N(3)	2864(1)	6882(2)	4641(1)	16(1)
C(21)	338(2)	5274(2)	4072(1)	16(1)
C(71)	61(2)	6406(2)	4014(1)	18(1)
C(11)	955(2)	4925(2)	4526(1)	16(1)
C(31)	-20(2)	4453(2)	3701(1)	22(1)
C(51)	-936(2)	5834(3)	3227(1)	26(1)
C(41)	-640(2)	4722(2)	3276(1)	24(1)
C(61)	-604(2)	6658(2)	3587(1)	24(1)
C(22)	1311(2)	8354(2)	6247(1)	17(1)
C(62)	264(2)	9846(2)	5956(1)	20(1)
C(32)	1225(2)	8726(2)	6816(1)	25(1)
C(52)	211(2)	10192(2)	6514(1)	25(1)
C(72)	808(2)	8899(2)	5802(1)	16(1)
C(42)	676(2)	9636(3)	6953(1)	29(1)
C(12)	1903(2)	7406(2)	6130(1)	18(1)
C(73)	2306(2)	8482(2)	3779(1)	16(1)
C(63)	2159(2)	9253(2)	3326(1)	22(1)
C(13)	3254(2)	6904(2)	4148(1)	16(1)
C(43)	3199(2)	8219(2)	2707(1)	24(1)
C(53)	2591(2)	9114(2)	2805(1)	25(1)
C(23)	2949(2)	7602(2)	3681(1)	15(1)
C(33)	3382(2)	7488(2)	3145(1)	21(1)
O(2)	830(1)	8571(2)	5267(1)	20(1)
O(1)	365(1)	7217(2)	4343(1)	26(1)
O(3)	1878(1)	8629(1)	4270(1)	20(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und –winkel [°].

---

Fe(1)-O(2)	1.9323(17)
Fe(1)-O(1)	1.9327(18)
Fe(1)-O(3)	1.9694(17)
Fe(1)-N(2)	2.130(2)
Fe(1)-N(3)	2.153(2)
Fe(1)-N(1)	2.196(2)
C(2)-N(2)	1.463(3)
C(2)-C(3)	1.507(3)
C(2)-C(1)	1.515(3)
C(3)-N(3)	1.463(3)
C(1)-N(1)	1.465(3)
N(1)-C(11)	1.276(3)
N(2)-C(12)	1.264(3)
N(3)-C(13)	1.270(3)
C(21)-C(31)	1.394(4)
C(21)-C(71)	1.405(4)
C(21)-C(11)	1.434(3)
C(71)-O(1)	1.301(3)
C(71)-C(61)	1.405(3)
C(31)-C(41)	1.365(4)
C(51)-C(61)	1.368(4)
C(51)-C(41)	1.388(4)
C(22)-C(32)	1.392(3)
C(22)-C(72)	1.413(3)
C(22)-C(12)	1.434(3)
C(62)-C(52)	1.356(4)
C(62)-C(72)	1.412(3)
C(32)-C(42)	1.373(4)
C(52)-C(42)	1.382(4)
C(72)-O(2)	1.296(3)
C(73)-O(3)	1.304(3)
C(73)-C(63)	1.405(3)
C(73)-C(23)	1.411(3)
C(63)-C(53)	1.364(4)
C(13)-C(23)	1.428(3)
C(43)-C(33)	1.357(4)
C(43)-C(53)	1.392(4)

---

C(23)-C(33)	1.393(3)
O(2)-Fe(1)-O(1)	90.81(8)
O(2)-Fe(1)-O(3)	89.75(8)
O(1)-Fe(1)-O(3)	89.49(8)
O(2)-Fe(1)-N(2)	82.19(7)
O(1)-Fe(1)-N(2)	141.08(8)
O(3)-Fe(1)-N(2)	128.46(8)
O(2)-Fe(1)-N(3)	138.89(8)
O(1)-Fe(1)-N(3)	128.34(8)
O(3)-Fe(1)-N(3)	79.88(7)
N(2)-Fe(1)-N(3)	74.12(7)
O(2)-Fe(1)-N(1)	128.13(7)
O(1)-Fe(1)-N(1)	81.10(7)
O(3)-Fe(1)-N(1)	140.74(7)
N(2)-Fe(1)-N(1)	73.82(7)
N(3)-Fe(1)-N(1)	76.68(7)
N(2)-C(2)-C(3)	106.9(2)
N(2)-C(2)-C(1)	105.91(19)
C(3)-C(2)-C(1)	111.7(2)
N(3)-C(3)-C(2)	106.68(19)
N(1)-C(1)-C(2)	107.6(2)
C(11)-N(1)-C(1)	117.0(2)
C(11)-N(1)-Fe(1)	127.42(17)
C(1)-N(1)-Fe(1)	114.99(15)
C(12)-N(2)-C(2)	120.8(2)
C(12)-N(2)-Fe(1)	131.48(18)
C(2)-N(2)-Fe(1)	107.44(14)
C(13)-N(3)-C(3)	117.9(2)
C(13)-N(3)-Fe(1)	124.60(16)
C(3)-N(3)-Fe(1)	116.73(15)
C(31)-C(21)-C(71)	120.1(2)
C(31)-C(21)-C(11)	118.5(2)
C(71)-C(21)-C(11)	121.3(2)
O(1)-C(71)-C(21)	123.6(2)
O(1)-C(71)-C(61)	118.8(2)
C(21)-C(71)-C(61)	117.6(2)
N(1)-C(11)-C(21)	124.5(2)
C(41)-C(31)-C(21)	121.4(3)
C(61)-C(51)-C(41)	121.3(3)

---

C(31)-C(41)-C(51)	118.7(2)
C(51)-C(61)-C(71)	120.8(3)
C(32)-C(22)-C(72)	119.8(2)
C(32)-C(22)-C(12)	118.6(2)
C(72)-C(22)-C(12)	121.5(2)
C(52)-C(62)-C(72)	120.7(3)
C(42)-C(32)-C(22)	121.1(3)
C(62)-C(52)-C(42)	121.8(3)
O(2)-C(72)-C(62)	119.4(2)
O(2)-C(72)-C(22)	123.0(2)
C(62)-C(72)-C(22)	117.6(2)
C(32)-C(42)-C(52)	118.9(3)
N(2)-C(12)-C(22)	123.9(2)
O(3)-C(73)-C(63)	119.5(2)
O(3)-C(73)-C(23)	123.2(2)
C(63)-C(73)-C(23)	117.3(2)
C(53)-C(63)-C(73)	120.7(2)
N(3)-C(13)-C(23)	123.7(2)
C(33)-C(43)-C(53)	119.0(2)
C(63)-C(53)-C(43)	121.5(2)
C(33)-C(23)-C(73)	120.4(2)
C(33)-C(23)-C(13)	118.7(2)
C(73)-C(23)-C(13)	120.5(2)
C(43)-C(33)-C(23)	121.1(2)
C(72)-O(2)-Fe(1)	137.77(16)
C(71)-O(1)-Fe(1)	134.66(16)
C(73)-O(3)-Fe(1)	126.78(16)

---

Äquivalente Atome wurden durch Symmetrietransformationen generiert.

## Kristallstruktur von N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]- 1,2R,3S,4-Tetraaminobutan [sal<sub>4</sub>etab-IMIN]

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Operator	Dr. Volker Huch	
Diffraktometer	SIEMENS STOE IPDS	
Zusammensetzung	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	
Molmasse [g/mol]	534.60	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 14.8904(11) Å	α = 90°
	b = 7.6499(7) Å	β = 105.997(5)°
	c = 12.1303(10) Å	γ = 90°
Volumen	1328.26(19) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.337 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.090 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	564	
Kristallgröße	0.15 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta Bereich	1.42 to 16.99°.	
h,k,l-Bereich	-12<=h<=12, -6<=k<=6, -9<=l<=9	
Gemessene Reflexe	6367	
Unabhängige Reflexe	772 [R(int) = 0.0181]	
Vollständigkeit zu Theta = 16.99°	100.0 %	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	772 / 0 / 197	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.115	
R/R <sub>w</sub> für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0217, wR2 = 0.0571	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0234, wR2 = 0.0590	
Restelektronendichte	0.088 und -0.118 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5447(2)	6871(3)	-817(2)	25(1)
N(1)	6144(2)	7622(2)	159(2)	24(1)
C(11)	7005(3)	7366(3)	243(3)	23(1)
C(12)	7752(2)	8025(3)	1195(3)	19(1)
C(13)	8683(3)	7611(3)	1301(2)	27(1)
C(14)	9398(2)	8218(4)	2202(3)	31(1)
C(15)	9183(2)	9284(4)	3012(2)	34(1)
C(16)	8270(3)	9732(3)	2930(2)	29(1)
C(17)	7552(2)	9095(4)	2037(3)	24(1)
O(1)	6664(2)	9537(2)	1996(2)	35(1)
C(2)	4764(1)	5714(3)	-426(2)	22(1)
N(2)	4198(2)	6783(2)	133(2)	24(1)
C(21)	3320(2)	6887(3)	-343(2)	23(1)
C(22)	2690(2)	7853(3)	164(3)	19(1)
C(23)	1726(3)	7769(3)	-316(2)	25(1)
C(24)	1122(2)	8636(4)	164(3)	32(1)
C(25)	1485(3)	9666(3)	1124(3)	34(1)
C(26)	2433(3)	9802(3)	1607(2)	29(1)
C(27)	3041(2)	8870(4)	1142(3)	22(1)
O(2)	3970(2)	9002(2)	1659(1)	32(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und –winkel [°].

---

C(1)-N(1)	1.460(2)
C(1)-C(2)	1.520(3)
N(1)-C(11)	1.274(3)
C(11)-C(12)	1.455(3)
C(12)-C(13)	1.393(3)
C(12)-C(17)	1.403(3)
C(13)-C(14)	1.378(3)
C(14)-C(15)	1.381(3)
C(15)-C(16)	1.378(3)
C(16)-C(17)	1.385(3)
C(17)-O(1)	1.353(3)
C(2)-N(2)	1.468(2)
C(2)-C(2)#1	1.534(4)
N(2)-C(21)	1.278(3)
C(21)-C(22)	1.457(3)
C(22)-C(23)	1.393(3)
C(22)-C(27)	1.395(3)
C(23)-C(24)	1.370(3)
C(24)-C(25)	1.387(3)
C(25)-C(26)	1.376(3)
C(26)-C(27)	1.388(3)
C(27)-O(2)	1.356(2)
N(1)-C(1)-C(2)	111.26(17)
C(11)-N(1)-C(1)	118.6(2)
N(1)-C(11)-C(12)	122.9(3)
C(13)-C(12)-C(17)	118.1(3)
C(13)-C(12)-C(11)	121.2(3)
C(17)-C(12)-C(11)	120.7(3)
C(14)-C(13)-C(12)	121.9(2)
C(13)-C(14)-C(15)	118.9(2)
C(16)-C(15)-C(14)	120.9(2)
C(15)-C(16)-C(17)	120.2(2)
O(1)-C(17)-C(16)	118.5(3)
O(1)-C(17)-C(12)	121.4(3)
C(16)-C(17)-C(12)	120.1(3)
N(2)-C(2)-C(1)	109.81(17)
N(2)-C(2)-C(2)#1	107.5(2)

---

C(1)-C(2)-C(2)#1	113.7(2)
C(21)-N(2)-C(2)	118.2(2)
N(2)-C(21)-C(22)	122.6(3)
C(23)-C(22)-C(27)	118.8(2)
C(23)-C(22)-C(21)	120.6(3)
C(27)-C(22)-C(21)	120.6(3)
C(24)-C(23)-C(22)	121.5(2)
C(23)-C(24)-C(25)	118.8(2)
C(26)-C(25)-C(24)	121.2(2)
C(25)-C(26)-C(27)	119.7(2)
O(2)-C(27)-C(26)	118.1(3)
O(2)-C(27)-C(22)	122.0(3)
C(26)-C(27)-C(22)	119.9(3)

---

Äquivalente Atome wurden durch Symmetrietransformationen generiert.

#1 -x+1,-y+1,-z



## Kristallstruktur von $[\text{Mn(III)}_2\text{sal}_4\text{etab-IMIN(AcN)}_4](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Operator	Dr. Volker Huch	
Diffraktometer	SIEMENS STOE IPDS	
Zusammensetzung	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_{12}$	
Molmasse [g/mol]	1003.56	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellkonstanten	$a = 13.882(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.784(2)$ Å	$\beta = 111.59(3)^\circ$
	$c = 16.927(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2137.7(7)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.559 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.788 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1028	
Kristallgröße	0.05 x 0.2 x 0.3 mm <sup>3</sup>	
Theta Bereich	2.45 to 26.00°.	
h,k,l-Bereich	-17<=h<=17, -11<=k<=12, -20<=l<=20	
Gemessene Reflexe	16286	
Unabhängige Reflexe	4111 [R(int) = 0.1141]	
Vollständigkeit zu Theta = 26.00°	98.2 %	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4111 / 0 / 295	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.031	
R/R <sub>w</sub> für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1320	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0745, wR2 = 0.1437	
Restelektronendichte	0.573 und -0.545 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	7818(1)	105(1)	362(1)	22(1)
C(2)	9676(2)	670(3)	-73(2)	24(1)
C(1)	8713(3)	670(3)	-902(2)	27(1)
N(2)	9261(2)	849(2)	624(2)	22(1)
N(1)	7892(2)	-165(2)	-771(2)	23(1)
C(11)	7299(3)	-975(3)	-1346(2)	27(1)
C(12)	9745(2)	1599(3)	1278(2)	25(1)
C(71)	5968(3)	-1338(3)	-683(2)	27(1)
C(61)	4989(3)	-1887(3)	-778(2)	34(1)
C(21)	6383(3)	-1643(3)	-1321(2)	29(1)
C(51)	4465(3)	-2741(4)	-1442(3)	40(1)
C(31)	5819(3)	-2522(4)	-1992(2)	39(1)
C(41)	4887(3)	-3082(4)	-2049(3)	44(1)
O(11)	6439(2)	-518(2)	-29(2)	29(1)
C(72)	8472(2)	1330(3)	2020(2)	24(1)
C(22)	9396(3)	1886(3)	1968(2)	25(1)
C(32)	10011(3)	2791(3)	2619(2)	34(1)
C(62)	8181(3)	1735(4)	2697(2)	35(1)
C(52)	8769(3)	2657(4)	3296(2)	41(1)
C(42)	9695(3)	3182(4)	3267(2)	41(1)
O(12)	7877(2)	431(2)	1468(2)	31(1)
C(25)	8609(3)	-3214(3)	972(2)	34(1)
C(15)	8868(4)	-4607(4)	1280(3)	52(1)
N(35)	8406(2)	-2126(3)	745(2)	35(1)
C(26)	6729(3)	3346(3)	-185(3)	37(1)
C(16)	6079(4)	4564(4)	-433(4)	62(1)
N(36)	7209(2)	2376(3)	9(2)	38(1)
Cl(1)	11837(1)	5072(1)	1381(1)	54(1)
O(1)	12797(3)	5767(4)	1827(2)	86(1)
O(2)	11922(3)	4337(5)	716(3)	100(2)
O(3A)	11870(9)	3980(30)	2003(16)	94(4)
O(3B)	11428(9)	4310(30)	1877(17)	94(4)
O(4A)	11165(10)	6001(13)	1356(7)	89(3)
O(4B)	10926(10)	6056(13)	818(7)	89(3)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und –winkel [°].

---

Mn(1)-O(12)	1.871(2)
Mn(1)-O(11)	1.881(2)
Mn(1)-N(1)	1.975(3)
Mn(1)-N(2)	2.022(3)
Mn(1)-N(35)	2.337(3)
Mn(1)-N(36)	2.375(3)
C(2)-N(2)	1.502(4)
C(2)-C(1)	1.540(5)
C(2)-C(2)#1	1.556(6)
C(1)-N(1)	1.484(4)
N(2)-C(12)	1.291(4)
N(1)-C(11)	1.290(4)
C(11)-C(21)	1.443(5)
C(12)-C(22)	1.448(4)
C(71)-O(11)	1.328(4)
C(71)-C(61)	1.414(5)
C(71)-C(21)	1.430(5)
C(61)-C(51)	1.375(5)
C(21)-C(31)	1.411(5)
C(51)-C(41)	1.397(6)
C(31)-C(41)	1.376(5)
C(72)-O(12)	1.328(4)
C(72)-C(62)	1.405(5)
C(72)-C(22)	1.425(4)
C(22)-C(32)	1.426(5)
C(32)-C(42)	1.377(5)
C(62)-C(52)	1.378(5)
C(52)-C(42)	1.402(5)
C(25)-N(35)	1.131(4)
C(25)-C(15)	1.457(5)
C(26)-N(36)	1.136(4)
C(26)-C(16)	1.460(5)
Cl(1)-O(4A)	1.291(12)
Cl(1)-O(2)	1.377(4)
Cl(1)-O(3B)	1.39(2)
Cl(1)-O(1)	1.438(4)
Cl(1)-O(3A)	1.49(2)

---

Cl(1)-O(4B)	1.596(11)
O(12)-Mn(1)-O(11)	94.07(10)
O(12)-Mn(1)-N(1)	174.46(10)
O(11)-Mn(1)-N(1)	91.46(11)
O(12)-Mn(1)-N(2)	92.52(11)
O(11)-Mn(1)-N(2)	172.58(10)
N(1)-Mn(1)-N(2)	81.94(11)
O(12)-Mn(1)-N(35)	89.96(11)
O(11)-Mn(1)-N(35)	90.07(11)
N(1)-Mn(1)-N(35)	90.38(10)
N(2)-Mn(1)-N(35)	93.35(10)
O(12)-Mn(1)-N(36)	88.44(11)
O(11)-Mn(1)-N(36)	89.61(10)
N(1)-Mn(1)-N(36)	91.25(11)
N(2)-Mn(1)-N(36)	87.15(10)
N(35)-Mn(1)-N(36)	178.34(11)
N(2)-C(2)-C(1)	105.1(2)
N(2)-C(2)-C(2)#1	109.8(3)
C(1)-C(2)-C(2)#1	113.7(3)
N(1)-C(1)-C(2)	108.7(2)
C(12)-N(2)-C(2)	120.7(3)
C(12)-N(2)-Mn(1)	123.7(2)
C(2)-N(2)-Mn(1)	114.9(2)
C(11)-N(1)-C(1)	122.6(3)
C(11)-N(1)-Mn(1)	124.6(2)
C(1)-N(1)-Mn(1)	112.9(2)
N(1)-C(11)-C(21)	125.5(3)
N(2)-C(12)-C(22)	125.3(3)
O(11)-C(71)-C(61)	118.9(3)
O(11)-C(71)-C(21)	122.9(3)
C(61)-C(71)-C(21)	118.2(3)
C(51)-C(61)-C(71)	121.5(4)
C(31)-C(21)-C(71)	118.5(3)
C(31)-C(21)-C(11)	119.1(3)
C(71)-C(21)-C(11)	122.1(3)
C(61)-C(51)-C(41)	120.4(4)
C(41)-C(31)-C(21)	121.9(4)
C(31)-C(41)-C(51)	119.5(4)
C(71)-O(11)-Mn(1)	127.9(2)

---

O(12)-C(72)-C(62)	118.0(3)
O(12)-C(72)-C(22)	123.4(3)
C(62)-C(72)-C(22)	118.6(3)
C(72)-C(22)-C(32)	119.1(3)
C(72)-C(22)-C(12)	123.5(3)
C(32)-C(22)-C(12)	117.4(3)
C(42)-C(32)-C(22)	120.8(3)
C(52)-C(62)-C(72)	120.9(3)
C(62)-C(52)-C(42)	121.1(3)
C(32)-C(42)-C(52)	119.4(4)
C(72)-O(12)-Mn(1)	127.2(2)
N(35)-C(25)-C(15)	178.8(4)
C(25)-N(35)-Mn(1)	172.2(3)
N(36)-C(26)-C(16)	177.9(4)
C(26)-N(36)-Mn(1)	166.1(3)
O(4A)-Cl(1)-O(2)	128.2(6)
O(4A)-Cl(1)-O(3B)	86.9(10)
O(2)-Cl(1)-O(3B)	113.1(12)
O(4A)-Cl(1)-O(1)	101.7(6)
O(2)-Cl(1)-O(1)	109.5(2)
O(3B)-Cl(1)-O(1)	116.2(9)
O(4A)-Cl(1)-O(3A)	111.2(10)
O(2)-Cl(1)-O(3A)	102.3(11)
O(3B)-Cl(1)-O(3A)	26.1(10)
O(1)-Cl(1)-O(3A)	100.7(8)
O(4A)-Cl(1)-O(4B)	32.0(7)
O(2)-Cl(1)-O(4B)	96.6(5)
O(3B)-Cl(1)-O(4B)	105.9(8)
O(1)-Cl(1)-O(4B)	113.9(5)
O(3A)-Cl(1)-O(4B)	131.8(7)

---

Äquivalente Atome wurden durch Symmetrietransformationen generiert.

#1 -x+2,-y,-z

## Kristallstruktur von $[\text{Fe(III)}_2\text{sal}_4\text{etab-IMIN(DMSO)}_4](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Operator	Dr. Volker Huch	
Diffraktometer	SIEMENS STOE IPDS	
Zusammensetzung	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$	
Molmasse [g/mol]	574.43	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zellkonstanten	$a = 8.7625(14)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.350(2)$ Å	$\beta = 96.591(10)^\circ$
	$c = 21.073(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2448.8(7)$ Å <sup>3</sup>	
Z	5	
Berechnete Dichte	1.948 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	2.137 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1435	
Kristallgröße	0.05 x 0.2 x 0.3 mm <sup>3</sup>	
Theta Bereich	1.81 to 26.00°.	
h,k,l-Bereich	-10<=h<=10, -16<=k<=16, -22<=l<=25	
Gemessene Reflexe	22138	
Unabhängige Reflexe	4817 [R(int) = 0.0425]	
Vollständigkeit zu Theta = 26.00°	100.0 %	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4817 / 49 / 157	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	4.580	
R/R <sub>w</sub> für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.2489, wR2 = 0.5871	
R für alle Reflexe	R1 = 0.2796, wR2 = 0.5978	
Restelektronendichte	5.048 and -3.469 e. Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	4429(3)	2327(2)	4477(1)	36(1)
C(2)	4310(18)	135(12)	4788(7)	27(3)
C(1)	2960(20)	579(14)	5040(9)	39(4)
N(2)	4672(17)	822(12)	4251(8)	43(4)
N(1)	3373(17)	1573(11)	5240(7)	40(4)
C(71)	3520(20)	3724(13)	5470(9)	36(4)
C(11)	2860(20)	2013(14)	5712(9)	41(4)
C(61)	3440(20)	4670(16)	5682(10)	52(5)
C(21)	2900(20)	2960(15)	5861(10)	45(5)
C(51)	2840(30)	4947(19)	6261(12)	63(6)
C(31)	2350(30)	3410(18)	6456(11)	56(5)
C(41)	2320(30)	4290(20)	6656(12)	68(7)
C(72)	5560(20)	2249(15)	3189(10)	44(4)
C(32)	5810(30)	794(18)	2591(12)	62(6)
C(62)	5940(20)	2807(16)	2672(10)	51(5)
C(52)	6310(30)	2327(18)	2135(11)	57(6)
C(22)	5460(20)	1170(16)	3175(10)	50(5)
C(42)	6240(20)	1223(17)	2127(10)	52(5)
C(12)	5010(20)	546(16)	3729(10)	48(5)
O(13)	4090(16)	3548(11)	4930(7)	53(4)
O(12)	5254(14)	2753(9)	3699(6)	41(3)
S(1)	1806(5)	2823(3)	3355(2)	39(1)
O(5)	2206(12)	2348(8)	4037(5)	30(3)
C(3)	-190(30)	2642(18)	3182(11)	57(6)
C(4)	1790(30)	4130(20)	3522(13)	72(7)
S(2)	7939(6)	2766(4)	4867(3)	51(1)
O(6)	6511(17)	2264(11)	5052(7)	58(4)
C(5)	9400(30)	1758(18)	4864(11)	58(6)
C(6)	8700(30)	3339(19)	5577(12)	64(6)
Cl(1A)	-450(10)	4524(7)	1645(4)	87(2)
O(1A)	440(30)	5031(19)	1196(11)	138(7)
O(2A)	-320(40)	5082(19)	2245(10)	360(30)
O(3A)	150(30)	3513(14)	1764(13)	155(10)
O(4A)	-2059(19)	4470(20)	1378(15)	232(16)

---

Cl(1B)	111(10)	4559(6)	1688(4)	87(2)
O(1B)	1647(19)	4330(20)	1998(11)	138(7)
O(2B)	-810(30)	3641(16)	1634(19)	360(30)
O(3B)	-610(30)	5290(20)	2072(13)	155(10)
O(4B)	220(30)	4960(30)	1051(10)	232(16)

---

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und –winkel [°].

---

Fe(1)-O(13)	1.929(14)
Fe(1)-O(12)	1.949(13)
Fe(1)-O(5)	2.059(11)
Fe(1)-O(6)	2.073(15)
Fe(1)-N(2)	2.081(16)
Fe(1)-N(1)	2.191(16)
C(2)-C(1)	1.47(2)
C(2)-C(2)#1	1.46(3)
C(2)-N(2)	1.52(2)
C(1)-N(1)	1.43(2)
N(2)-C(12)	1.23(3)
N(1)-C(11)	1.28(2)
C(71)-O(13)	1.32(2)
C(71)-C(61)	1.34(3)
C(71)-C(21)	1.45(3)
C(11)-C(21)	1.30(3)
C(61)-C(51)	1.43(3)
C(21)-C(31)	1.52(3)
C(51)-C(41)	1.32(3)
C(31)-C(41)	1.25(3)
C(72)-O(12)	1.32(2)
C(72)-C(62)	1.39(3)
C(72)-C(22)	1.44(3)
C(32)-C(42)	1.23(3)
C(32)-C(22)	1.40(3)
C(62)-C(52)	1.37(3)
C(52)-C(42)	1.47(3)
C(22)-C(12)	1.52(3)
S(1)-O(5)	1.574(12)
S(1)-C(3)	1.76(2)



---

S(1)-C(4)	1.78(3)
S(2)-O(6)	1.510(17)
S(2)-C(6)	1.74(3)
S(2)-C(5)	1.86(2)
Cl(1A)-O(4A)	1.459(13)
Cl(1A)-O(3A)	1.459(13)
Cl(1A)-O(2A)	1.461(13)
Cl(1A)-O(1A)	1.459(13)
Cl(1B)-O(1B)	1.461(13)
Cl(1B)-O(4B)	1.461(13)
Cl(1B)-O(3B)	1.459(13)
Cl(1B)-O(2B)	1.463(13)
O(13)-Fe(1)-O(12)	105.2(6)
O(13)-Fe(1)-O(5)	91.1(5)
O(12)-Fe(1)-O(5)	92.4(5)
O(13)-Fe(1)-O(6)	85.4(6)
O(12)-Fe(1)-O(6)	96.7(6)
O(5)-Fe(1)-O(6)	170.8(6)
O(13)-Fe(1)-N(2)	162.6(6)
O(12)-Fe(1)-N(2)	91.8(6)
O(5)-Fe(1)-N(2)	91.5(5)
O(6)-Fe(1)-N(2)	89.3(6)
O(13)-Fe(1)-N(1)	85.6(6)
O(12)-Fe(1)-N(1)	168.4(6)
O(5)-Fe(1)-N(1)	83.0(5)
O(6)-Fe(1)-N(1)	88.2(6)
N(2)-Fe(1)-N(1)	77.7(6)
C(1)-C(2)-C(2)#1	121.3(18)
C(1)-C(2)-N(2)	105.6(13)
C(2)#1-C(2)-N(2)	112.0(17)
N(1)-C(1)-C(2)	107.2(15)
C(12)-N(2)-C(2)	125.3(17)
C(12)-N(2)-Fe(1)	122.5(14)
C(2)-N(2)-Fe(1)	112.2(11)
C(11)-N(1)-C(1)	123.8(17)
C(11)-N(1)-Fe(1)	125.2(13)
C(1)-N(1)-Fe(1)	108.9(12)
O(13)-C(71)-C(61)	119.6(17)

---

O(13)-C(71)-C(21)	124.6(17)
C(61)-C(71)-C(21)	115.7(18)
N(1)-C(11)-C(21)	128.9(19)
C(71)-C(61)-C(51)	124(2)
C(11)-C(21)-C(71)	123.2(19)
C(11)-C(21)-C(31)	125.4(19)
C(71)-C(21)-C(31)	111.4(17)
C(41)-C(51)-C(61)	123(2)
C(41)-C(31)-C(21)	132(2)
C(31)-C(41)-C(51)	113(3)
O(12)-C(72)-C(62)	117.0(19)
O(12)-C(72)-C(22)	120.5(18)
C(62)-C(72)-C(22)	122.5(19)
C(42)-C(32)-C(22)	131(2)
C(72)-C(62)-C(52)	120(2)
C(62)-C(52)-C(42)	118(2)
C(32)-C(22)-C(72)	111.0(19)
C(32)-C(22)-C(12)	126(2)
C(72)-C(22)-C(12)	123.4(19)
C(32)-C(42)-C(52)	118(2)
N(2)-C(12)-C(22)	129(2)
C(71)-O(13)-Fe(1)	132.4(12)
C(72)-O(12)-Fe(1)	131.6(13)
O(5)-S(1)-C(3)	104.2(9)
O(5)-S(1)-C(4)	102.7(10)
C(3)-S(1)-C(4)	98.5(11)
S(1)-O(5)-Fe(1)	121.1(7)
O(6)-S(2)-C(6)	102.8(11)
O(6)-S(2)-C(5)	105.7(10)
C(6)-S(2)-C(5)	97.1(11)
S(2)-O(6)-Fe(1)	122.0(9)
O(4A)-Cl(1A)-O(3A)	109.6(3)
O(4A)-Cl(1A)-O(2A)	109.4(3)
O(3A)-Cl(1A)-O(2A)	109.5(3)
O(4A)-Cl(1A)-O(1A)	109.6(3)
O(3A)-Cl(1A)-O(1A)	109.4(3)
O(2A)-Cl(1A)-O(1A)	109.4(3)
O(1B)-Cl(1B)-O(4B)	109.4(7)
O(1B)-Cl(1B)-O(3B)	109.3(7)

---

O(4B)-Cl(1B)-O(3B)	110.0(7)
O(1B)-Cl(1B)-O(2B)	109.2(7)
O(4B)-Cl(1B)-O(2B)	109.4(7)
O(3B)-Cl(1B)-O(2B)	109.5(7)

---

Äquivalente Atome wurden durch Symmetrietransformationen generiert.

#1  $-x+1, -y, -z+1$

## Kristallstruktur von N,N,N,N-Tetra[E-(2-hydroxyphenyl)methyliden]- 1,2S,3S,4-Tetraaminobutan [sal<sub>4</sub>ttab-IMIN]

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Operator	Dr. Volker Huch	
Diffraktometer	SIEMENS STOE IPDS	
Zusammensetzung	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	
Molmasse [g/mol]	534.60	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1	
Zellkonstanten	a = 6.7628(14) Å	α = 110.28(3)°
	b = 9.6299(19) Å	β = 93.14(3)°
	c = 11.963(2) Å	γ = 90.06(3)°
Volumen	729.5(3) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Berechnete Dichte	1.217 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.082 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	282	
Kristallgröße	0.3 x 0.25 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta Bereich	3.35 to 25.99°.	
h,k,l-Bereich	-7<=h<=7, -11<=k<=11, -14<=l<=14	
Gemessene Reflexe	7286	
Unabhängige Reflexe	5274 [R(int) = 0.0445]	
Vollständigkeit zu Theta = 25.99°	92.8 %	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5274 / 3 / 481	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.960	
R/R <sub>w</sub> für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0751	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0787	
Restelektronendichte	0.118 und -0.097 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
O(1)	19629(2)	26(2)	-7010(1)	65(1)
O(2)	15701(2)	-2930(2)	-6436(1)	53(1)
O(3)	23540(2)	-7463(2)	-2833(1)	54(1)
O(4)	15829(2)	-2839(2)	-3294(1)	56(1)
N(1)	21535(2)	-917(1)	-5516(1)	38(1)
N(2)	19332(2)	-3598(1)	-6089(1)	35(1)
N(3)	21177(2)	-6642(1)	-4246(1)	39(1)
N(4)	19469(2)	-3648(1)	-3659(1)	34(1)
C(1)	21095(3)	-4201(2)	-4445(1)	35(1)
C(2)	21185(3)	-3388(2)	-5349(1)	35(1)
C(3)	21585(3)	-1717(2)	-4674(1)	41(1)
C(4)	23095(3)	-252(2)	-5641(1)	37(1)
C(5)	23088(3)	538(2)	-6496(1)	40(1)
C(6)	24838(4)	1217(2)	-6659(2)	58(1)
C(7)	24816(5)	1981(3)	-7460(2)	75(1)
C(8)	23095(5)	2060(2)	-8101(2)	72(1)
C(9)	21380(4)	1396(2)	-7963(2)	63(1)
C(10)	21348(3)	632(2)	-7153(2)	47(1)
C(11)	19310(3)	-4418(2)	-7203(1)	35(1)
C(12)	17544(3)	-4615(2)	-8005(1)	37(1)
C(13)	17554(3)	-5535(2)	-9216(2)	50(1)
C(14)	15924(4)	-5675(2)	-9999(2)	59(1)
C(15)	14248(4)	-4875(2)	-9579(2)	57(1)
C(16)	14175(3)	-3957(2)	-8393(2)	52(1)
C(17)	15806(3)	-3825(2)	-7597(1)	41(1)
C(18)	20800(3)	-5887(2)	-5099(2)	42(1)
C(19)	19717(3)	-7212(2)	-3899(2)	39(1)
C(20)	20008(3)	-7914(2)	-2999(1)	37(1)
C(21)	18401(3)	-8502(2)	-2613(2)	51(1)
C(22)	18666(4)	-9164(2)	-1750(2)	60(1)
C(23)	20552(4)	-9248(2)	-1276(2)	55(1)
C(24)	22157(4)	-8678(2)	-1633(2)	53(1)
C(25)	21919(3)	-8012(2)	-2493(1)	40(1)
C(26)	19737(3)	-3420(2)	-2538(1)	36(1)

---

C(27)	18184(3)	-2830(2)	-1701(1)	39(1)
C(28)	18580(4)	-2453(2)	-463(2)	53(1)
C(29)	17151(5)	-1795(2)	344(2)	67(1)
C(30)	15311(4)	-1532(2)	-81(2)	64(1)
C(31)	14877(4)	-1894(2)	-1286(2)	56(1)
C(32)	16290(3)	-2543(2)	-2113(2)	43(1)

---

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und –winkel [°].

---

O(1)-C(10)	1.345(3)
O(2)-C(17)	1.363(2)
O(3)-C(25)	1.357(2)
O(4)-C(32)	1.358(2)
N(1)-C(4)	1.276(2)
N(1)-C(3)	1.464(2)
N(2)-C(11)	1.292(2)
N(2)-C(2)	1.466(2)
N(3)-C(19)	1.284(2)
N(3)-C(18)	1.457(2)
N(4)-C(26)	1.283(2)
N(4)-C(1)	1.465(2)
C(1)-C(2)	1.5436(19)
C(1)-C(18)	1.546(2)
C(2)-C(3)	1.546(2)
C(4)-C(5)	1.471(2)
C(5)-C(10)	1.400(3)
C(5)-C(6)	1.407(3)
C(6)-C(7)	1.395(3)
C(7)-C(8)	1.375(4)
C(8)-C(9)	1.369(4)
C(9)-C(10)	1.406(3)
C(11)-C(12)	1.459(2)
C(12)-C(13)	1.413(2)
C(12)-C(17)	1.416(2)
C(13)-C(14)	1.382(3)
C(14)-C(15)	1.388(4)
C(15)-C(16)	1.391(3)

---

C(16)-C(17)	1.393(3)
C(19)-C(20)	1.462(2)
C(20)-C(21)	1.396(3)
C(20)-C(25)	1.414(3)
C(21)-C(22)	1.392(3)
C(22)-C(23)	1.382(3)
C(23)-C(24)	1.369(3)
C(24)-C(25)	1.392(2)
C(26)-C(27)	1.466(2)
C(27)-C(28)	1.407(2)
C(27)-C(32)	1.409(3)
C(28)-C(29)	1.396(3)
C(29)-C(30)	1.375(4)
C(30)-C(31)	1.375(3)
C(31)-C(32)	1.400(3)
C(4)-N(1)-C(3)	119.82(15)
C(11)-N(2)-C(2)	119.37(14)
C(19)-N(3)-C(18)	119.41(16)
C(26)-N(4)-C(1)	119.69(14)
N(4)-C(1)-C(2)	110.43(13)
N(4)-C(1)-C(18)	109.26(14)
C(2)-C(1)-C(18)	110.65(13)
N(2)-C(2)-C(1)	111.17(14)
N(2)-C(2)-C(3)	109.56(13)
C(1)-C(2)-C(3)	109.60(13)
N(1)-C(3)-C(2)	110.17(13)
N(1)-C(4)-C(5)	120.74(16)
C(10)-C(5)-C(6)	119.08(17)
C(10)-C(5)-C(4)	120.75(16)
C(6)-C(5)-C(4)	120.17(18)
C(7)-C(6)-C(5)	119.9(2)
C(8)-C(7)-C(6)	120.3(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120.7(2)
C(8)-C(9)-C(10)	120.4(2)
O(1)-C(10)-C(5)	121.24(15)
O(1)-C(10)-C(9)	119.1(2)
C(5)-C(10)-C(9)	119.6(2)
N(2)-C(11)-C(12)	122.26(15)
C(13)-C(12)-C(17)	118.38(17)

---

C(13)-C(12)-C(11)	121.08(17)
C(17)-C(12)-C(11)	120.46(13)
C(14)-C(13)-C(12)	121.7(2)
C(13)-C(14)-C(15)	118.78(19)
C(14)-C(15)-C(16)	121.4(2)
C(15)-C(16)-C(17)	120.1(2)
O(2)-C(17)-C(16)	119.20(17)
O(2)-C(17)-C(12)	121.10(15)
C(16)-C(17)-C(12)	119.70(16)
N(3)-C(18)-C(1)	108.90(13)
N(3)-C(19)-C(20)	121.45(16)
C(21)-C(20)-C(25)	118.22(16)
C(21)-C(20)-C(19)	120.82(17)
C(25)-C(20)-C(19)	120.96(15)
C(22)-C(21)-C(20)	121.1(2)
C(23)-C(22)-C(21)	119.41(19)
C(24)-C(23)-C(22)	120.90(18)
C(23)-C(24)-C(25)	120.5(2)
O(3)-C(25)-C(24)	119.06(18)
O(3)-C(25)-C(20)	121.03(14)
C(24)-C(25)-C(20)	119.91(17)
N(4)-C(26)-C(27)	122.26(16)
C(28)-C(27)-C(32)	118.36(17)
C(28)-C(27)-C(26)	120.95(18)
C(32)-C(27)-C(26)	120.59(14)
C(29)-C(28)-C(27)	121.3(2)
C(30)-C(29)-C(28)	119.3(2)
C(29)-C(30)-C(31)	120.8(2)
C(30)-C(31)-C(32)	121.0(2)
O(4)-C(32)-C(31)	119.32(19)
O(4)-C(32)-C(27)	121.37(15)
C(31)-C(32)-C(27)	119.27(17)

---

Äquivalente Atome wurden durch Symmetrietransformationen generiert.



## Kristallstruktur von [Co(III)py<sub>2</sub>trap<sub>asym</sub>Cl](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Operator	Dr. Volker Huch	
Diffraktometer	SIEMENS STOE IPDS	
Zusammensetzung	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>3</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	
Molmasse [g/mol]	564.65	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Zellkonstanten	a = 8.8934(8) Å	α = 90°
	b = 17.0860(13) Å	β = 99.946(4)°
	c = 14.0926(13) Å	γ = 90°
Volumen	2109.2(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.778 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.249 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1152	
Kristallgröße	0.3 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta Bereich	1.89 to 27.92°	
h,k,l-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 22, -17 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	23165	
Unabhängige Reflexe	5035 [R(int) = 0.0454]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.92°	99.4 %	
Absorptionskorrektur	None	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5035 / 0 / 373	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.093	
R/R <sub>w</sub> für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0544, wR2 = 0.1374	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0734, wR2 = 0.1485	
Largest diff. peak and hole	0.726 and -0.505 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
Cl(3)	10221(1)	3632(1)	3698(1)	37(1)
O(5)	8952(4)	3080(2)	3562(2)	48(1)
O(6)	10804(5)	3660(3)	4694(3)	69(1)
O(7)	11341(5)	3379(3)	3165(3)	69(1)
O(8)	9675(6)	4366(2)	3357(4)	83(1)
Cl(2)	2899(1)	679(1)	5774(1)	31(1)
O(1)	3401(4)	1427(2)	6201(2)	41(1)
O(2)	3460(4)	63(2)	6442(2)	49(1)
O(3)	1285(4)	650(2)	5549(3)	51(1)
O(4)	3546(4)	591(2)	4906(2)	52(1)
Co(1)	6856(1)	2768(1)	5961(1)	25(1)
Cl(1)	5025(1)	3171(1)	6754(1)	37(1)
C(1)	7518(6)	1144(3)	6070(3)	38(1)
N(1)	7007(4)	1780(2)	6677(3)	31(1)
C(2)	7778(5)	1513(2)	5119(3)	37(1)
N(2)	8448(4)	2311(2)	5358(3)	29(1)
C(4)	9949(5)	2342(2)	6023(3)	32(1)
C(5)	9926(4)	3014(2)	6712(3)	30(1)
C(6)	1249(5)	3337(3)	7228(3)	38(1)
C(7)	1124(6)	1079(3)	2883(3)	42(1)
C(8)	297(5)	-827(3)	7002(3)	37(1)
C(9)	8423(5)	3843(2)	7461(3)	31(1)
N(4)	8536(3)	3265(2)	6821(2)	25(1)
C(3)	6294(6)	1685(3)	4457(3)	39(1)
N(3)	5400(4)	2216(2)	5001(3)	32(1)
C(10)	4420(5)	2786(3)	4384(4)	38(1)
C(11)	5303(4)	3522(2)	4323(3)	32(1)
C(12)	4908(5)	4070(3)	3604(3)	37(1)
C(13)	5712(5)	4768(3)	3636(3)	41(1)
C(14)	6909(5)	4890(2)	4394(3)	37(1)
C(15)	7284(5)	4316(2)	5080(3)	31(1)
N(5)	6496(4)	3639(2)	5053(2)	27(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und –winkel [°].

---

Cl(3)-O(8)	1.400(4)
Cl(3)-O(6)	1.411(4)
Cl(3)-O(7)	1.415(4)
Cl(3)-O(5)	1.458(3)
Cl(2)-O(3)	1.416(3)
Cl(2)-O(2)	1.442(3)
Cl(2)-O(4)	1.447(3)
Cl(2)-O(1)	1.450(3)
Co(1)-N(2)	1.936(3)
Co(1)-N(3)	1.946(3)
Co(1)-N(4)	1.949(3)
Co(1)-N(5)	1.954(3)
Co(1)-N(1)	1.959(3)
Co(1)-Cl(1)	2.2382(11)
C(1)-N(1)	1.501(5)
C(1)-C(2)	1.533(7)
C(2)-N(2)	1.504(5)
C(2)-C(3)	1.509(6)
N(2)-C(4)	1.494(5)
C(4)-C(5)	1.506(6)
C(5)-N(4)	1.342(5)
C(5)-C(6)#1	1.387(6)
C(6)-C(7)#2	1.376(7)
C(6)-C(5)#3	1.387(6)
C(7)-C(8)#4	1.371(7)
C(7)-C(6)#5	1.376(7)
C(8)-C(7)#4	1.371(7)
C(8)-C(9)#6	1.374(6)
C(9)-N(4)	1.353(5)
C(9)-C(8)#7	1.374(6)
C(3)-N(3)	1.501(6)
N(3)-C(10)	1.485(5)
C(10)-C(11)	1.494(6)
C(11)-N(5)	1.358(5)
C(11)-C(12)	1.380(6)
C(12)-C(13)	1.388(6)
C(13)-C(14)	1.387(6)

---

C(14)-C(15)	1.378(6)
C(15)-N(5)	1.349(5)
O(8)-Cl(3)-O(6)	110.9(3)
O(8)-Cl(3)-O(7)	109.0(3)
O(6)-Cl(3)-O(7)	111.5(3)
O(8)-Cl(3)-O(5)	108.7(3)
O(6)-Cl(3)-O(5)	107.2(2)
O(7)-Cl(3)-O(5)	109.4(2)
O(3)-Cl(2)-O(2)	110.1(2)
O(3)-Cl(2)-O(4)	110.1(2)
O(2)-Cl(2)-O(4)	109.4(2)
O(3)-Cl(2)-O(1)	110.56(19)
O(2)-Cl(2)-O(1)	108.92(19)
O(4)-Cl(2)-O(1)	107.68(19)
N(2)-Co(1)-N(3)	87.11(15)
N(2)-Co(1)-N(4)	84.75(14)
N(3)-Co(1)-N(4)	171.82(14)
N(2)-Co(1)-N(5)	94.00(14)
N(3)-Co(1)-N(5)	84.28(14)
N(4)-Co(1)-N(5)	95.53(13)
N(2)-Co(1)-N(1)	83.61(15)
N(3)-Co(1)-N(1)	85.33(15)
N(4)-Co(1)-N(1)	94.49(14)
N(5)-Co(1)-N(1)	169.44(14)
N(2)-Co(1)-Cl(1)	173.54(11)
N(3)-Co(1)-Cl(1)	92.40(11)
N(4)-Co(1)-Cl(1)	95.78(10)
N(5)-Co(1)-Cl(1)	92.36(10)
N(1)-Co(1)-Cl(1)	89.92(11)
N(1)-C(1)-C(2)	107.8(3)
C(1)-N(1)-Co(1)	109.3(3)
N(2)-C(2)-C(3)	103.4(3)
N(2)-C(2)-C(1)	106.9(3)
C(3)-C(2)-C(1)	111.9(4)
C(4)-N(2)-C(2)	116.7(3)
C(4)-N(2)-Co(1)	110.6(3)
C(2)-N(2)-Co(1)	99.9(3)
N(2)-C(4)-C(5)	108.7(3)

---

N(4)-C(5)-C(6)#1	121.8(4)
N(4)-C(5)-C(4)	115.6(3)
C(6)#1-C(5)-C(4)	122.5(4)
C(7)#2-C(6)-C(5)#3	118.7(4)
C(8)#4-C(7)-C(6)#5	119.3(4)
C(7)#4-C(8)-C(9)#6	119.9(4)
N(4)-C(9)-C(8)#7	121.1(4)
C(5)-N(4)-C(9)	119.0(3)
C(5)-N(4)-Co(1)	114.3(3)
C(9)-N(4)-Co(1)	126.6(3)
N(3)-C(3)-C(2)	106.6(3)
C(10)-N(3)-C(3)	113.9(4)
C(10)-N(3)-Co(1)	110.0(2)
C(3)-N(3)-Co(1)	107.5(3)
N(3)-C(10)-C(11)	108.9(3)
N(5)-C(11)-C(12)	121.5(4)
N(5)-C(11)-C(10)	115.5(3)
C(12)-C(11)-C(10)	122.9(4)
C(11)-C(12)-C(13)	119.6(4)
C(12)-C(13)-C(14)	118.4(4)
C(15)-C(14)-C(13)	119.6(4)
N(5)-C(15)-C(14)	121.9(4)
C(15)-N(5)-C(11)	118.8(3)
C(15)-N(5)-Co(1)	127.5(3)
C(11)-N(5)-Co(1)	113.7(3)

---

Äquivalente Atome wurden durch Symmetrietransformationen generiert

#1  $x+1,y,z$  #2  $x,-y+1/2,z+1/2$  #3  $x-1,y,z$  #4  $-x,-y,-z+1$

#5  $x,-y+1/2,z-1/2$  #6  $-x+1,y-1/2,-z+3/2$  #7  $-x+1,y+1/2,-z+3/2$

## Kristallstruktur von [Cu(II)<sub>2</sub>py<sub>2</sub>etabBr<sub>4</sub>]

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Operator	Dr. Volker Huch	
Diffraktometer	SIEMENS STOE IPDS	
Zusammensetzung	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> Br <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse [g/mol]	781.15	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zellkonstanten	a = 7.0535(14) Å	$\alpha = 90.25(3)^\circ$
	b = 7.1186(14) Å	$\beta = 90.89(3)^\circ$
	c = 13.826(3) Å	$\gamma = 118.23(3)^\circ$
Volumen	611.5(2) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Berechnete Dichte	2.121 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	8.298 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	378	
Kristallgröße	0.3 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta Bereich	2.95 to 27.87°	
h,k,l-Bereich	-9<=h<=9, -9<=k<=9, -18<=l<=18	
Gemessene Reflexe	5786	
Unabhängige Reflexe	2671 [R(int) = 0.1126]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.87°	90.9 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2671 / 0 / 136	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.935	
R/R <sub>w</sub> für [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0593, wR2 = 0.1364	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0880, wR2 = 0.1483	
Restelektronendichte	1.490 and -1.409 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  
 $U(\text{eq}) = 1/3$  der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	2467(1)	1559(1)	2340(1)	26(1)
Br(1)	3382(1)	5153(1)	2874(1)	39(1)
Br(2)	6238(1)	1469(1)	1784(1)	35(1)
C(1)	652(12)	7(10)	438(5)	29(2)
N(2)	1445(10)	1983(8)	1047(4)	32(1)
C(3)	-565(12)	-1886(10)	1107(5)	32(2)
N(4)	709(11)	-1621(9)	1990(4)	33(1)
C(5)	-498(12)	-2694(10)	2864(5)	33(2)
C(1P)	761(11)	-1622(10)	3761(5)	27(2)
C(2P)	304(12)	7417(11)	4659(5)	32(2)
C(3P)	-1468(13)	1495(12)	4520(6)	37(2)
C(4P)	6855(13)	9420(12)	4640(6)	37(2)
C(5P)	3526(12)	1479(11)	4466(5)	35(2)
N(6P)	2348(9)	392(8)	3659(4)	28(1)
O(1W)	3578(13)	6578(9)	407(5)	74(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ].

Cu(1)-N(6P)	1.993(6)
Cu(1)-N(2)	1.994(6)
Cu(1)-N(4)	2.052(6)
Cu(1)-Br(1)	2.4317(12)
Cu(1)-Br(2)	2.8100(13)
C(1)-N(2)	1.494(8)
C(1)-C(1)#1	1.507(15)
C(1)-C(3)	1.533(9)
C(3)-N(4)	1.462(10)
N(4)-C(5)	1.481(9)
C(5)-C(1P)	1.491(10)
C(1P)-N(6P)	1.348(8)
C(1P)-C(2P)#2	1.387(10)
C(2P)-C(3P)#3	1.387(11)
C(2P)-C(1P)#4	1.387(10)

---

C(3P)-C(2P)#3	1.387(11)
C(3P)-C(4P)#5	1.402(11)
C(4P)-C(5P)#6	1.366(11)
C(4P)-C(3P)#7	1.402(11)
C(5P)-C(4P)#6	1.366(11)
C(5P)-N(6P)	1.374(9)
N(6P)-Cu(1)-N(2)	159.0(2)
N(6P)-Cu(1)-N(4)	81.9(2)
N(2)-Cu(1)-N(4)	84.1(2)
N(6P)-Cu(1)-Br(1)	96.08(15)
N(2)-Cu(1)-Br(1)	92.19(15)
N(4)-Cu(1)-Br(1)	161.2(2)
N(6P)-Cu(1)-Br(2)	96.26(17)
N(2)-Cu(1)-Br(2)	99.20(19)
N(4)-Cu(1)-Br(2)	89.74(19)
Br(1)-Cu(1)-Br(2)	109.03(5)
N(2)-C(1)-C(1)#1	113.7(7)
N(2)-C(1)-C(3)	106.9(5)
C(1)#1-C(1)-C(3)	113.4(7)
C(1)-N(2)-Cu(1)	110.6(4)
N(4)-C(3)-C(1)	109.9(5)
C(3)-N(4)-C(5)	116.6(6)
C(3)-N(4)-Cu(1)	109.8(4)
C(5)-N(4)-Cu(1)	106.6(4)
N(4)-C(5)-C(1P)	110.9(5)
N(6P)-C(1P)-C(2P)#2	121.1(7)
N(6P)-C(1P)-C(5)	116.0(6)
C(2P)#2-C(1P)-C(5)	122.9(6)
C(3P)#3-C(2P)-C(1P)#4	120.9(7)
C(2P)#3-C(3P)-C(4P)#5	117.4(7)
C(5P)#6-C(4P)-C(3P)#7	119.9(8)
C(4P)#6-C(5P)-N(6P)	122.1(7)
C(1P)-N(6P)-C(5P)	118.5(6)
C(1P)-N(6P)-Cu(1)	113.9(5)
C(5P)-N(6P)-Cu(1)	127.1(5)

---

Äquivalente Atome wurden durch Symmetrietransformationen generiert

#1 -x,-y,-z #2 x,y-1,z #3 -x,-y+1,-z+1 #4 x,y+1,z

#5 x-1,y-1,z #6 -x+1,-y+1,-z+1 #7 x+1,y+1,z

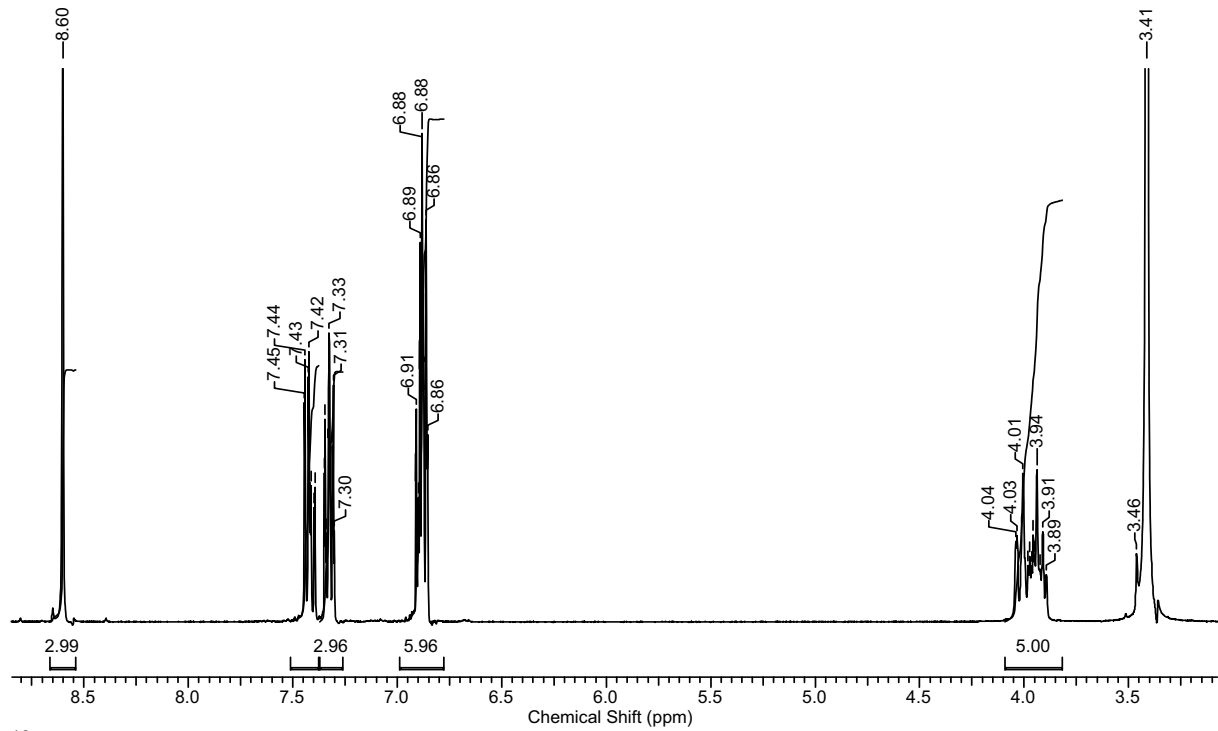


## A2 Spektroskopischer Anhang

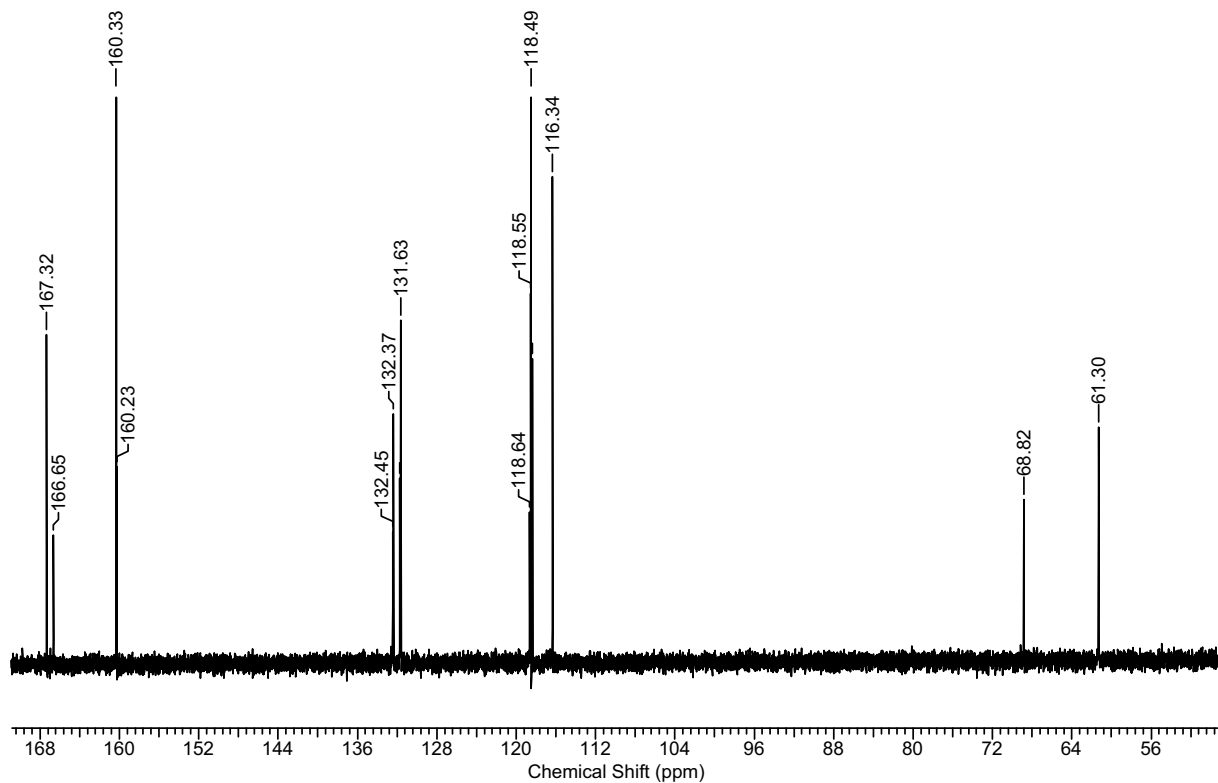
### N,N,N-Tris[*E*-(2-hydroxyphenyl)methyliden]-1,2,3-Triaminpropan

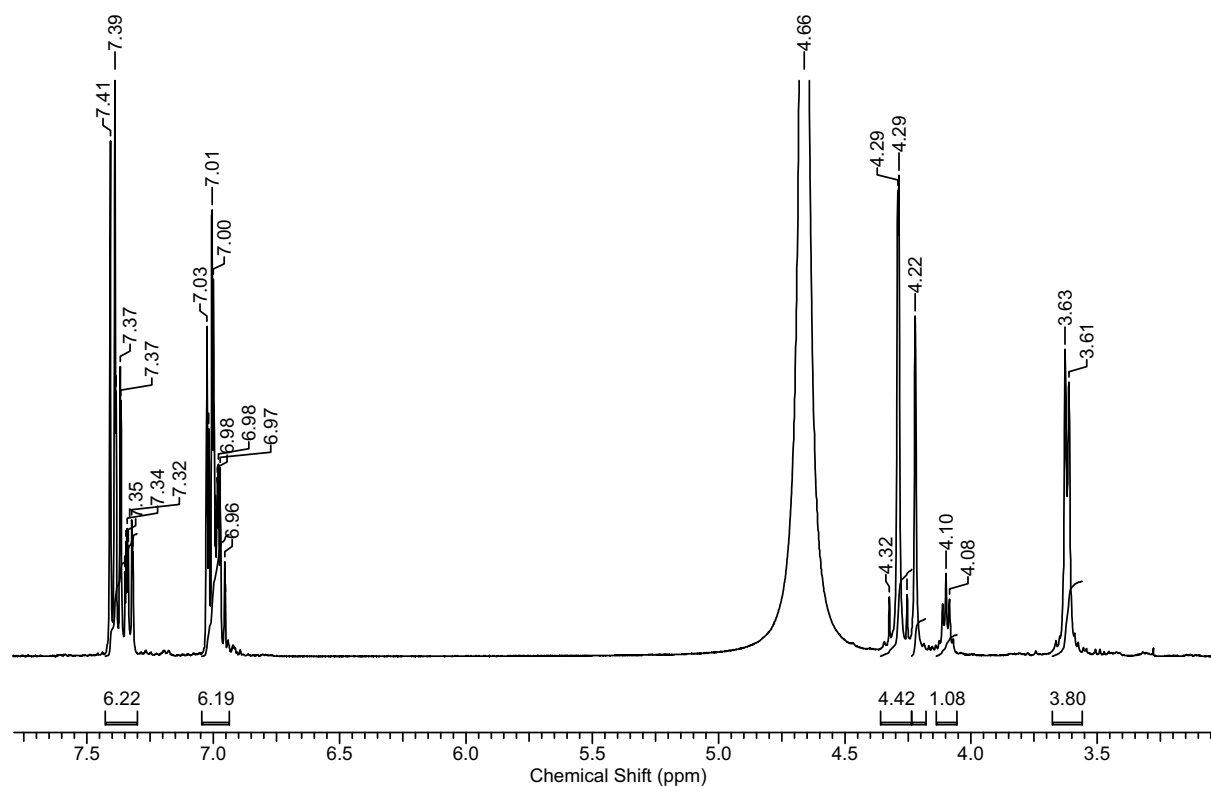
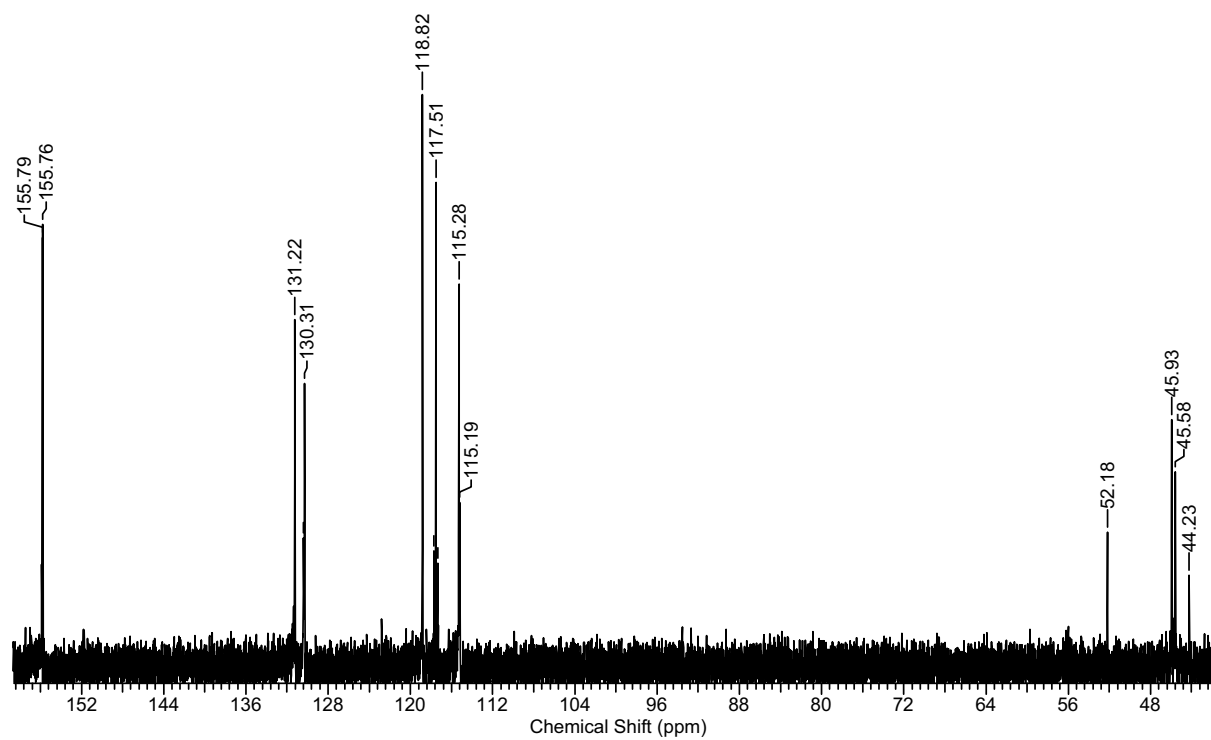
#### [sal<sub>3</sub>trap-IMIN]

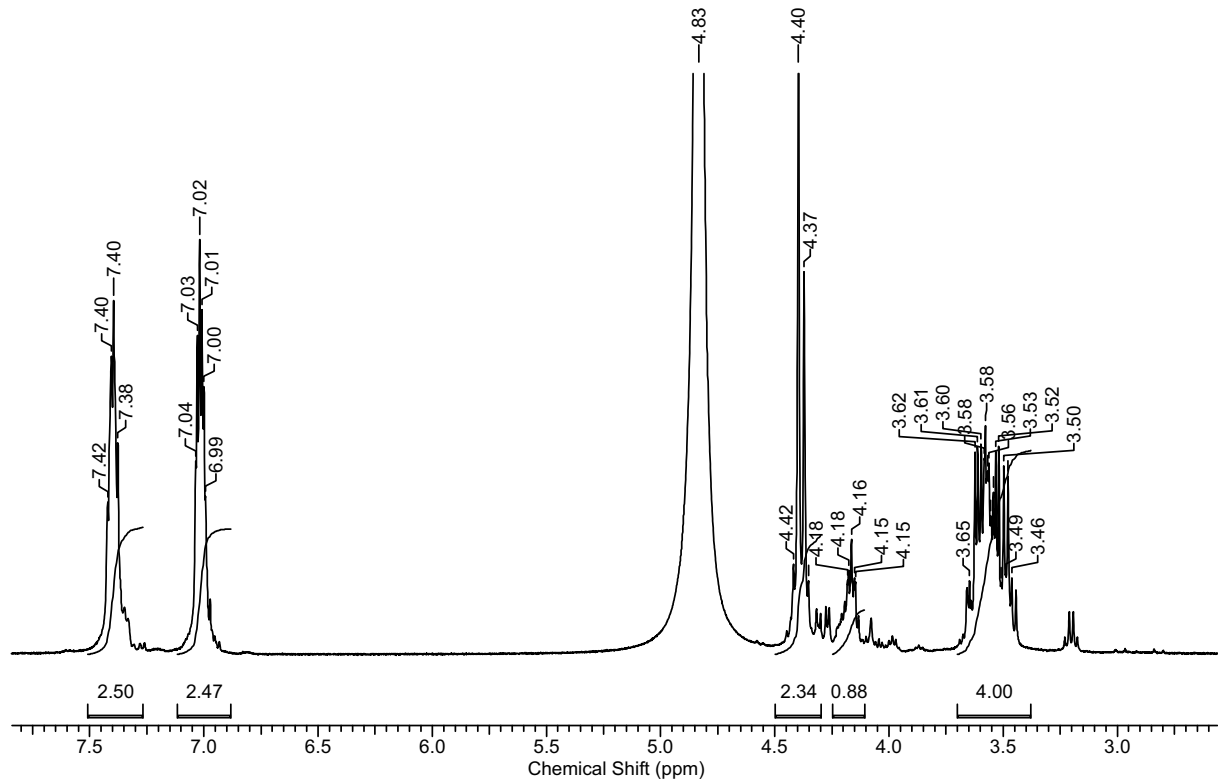
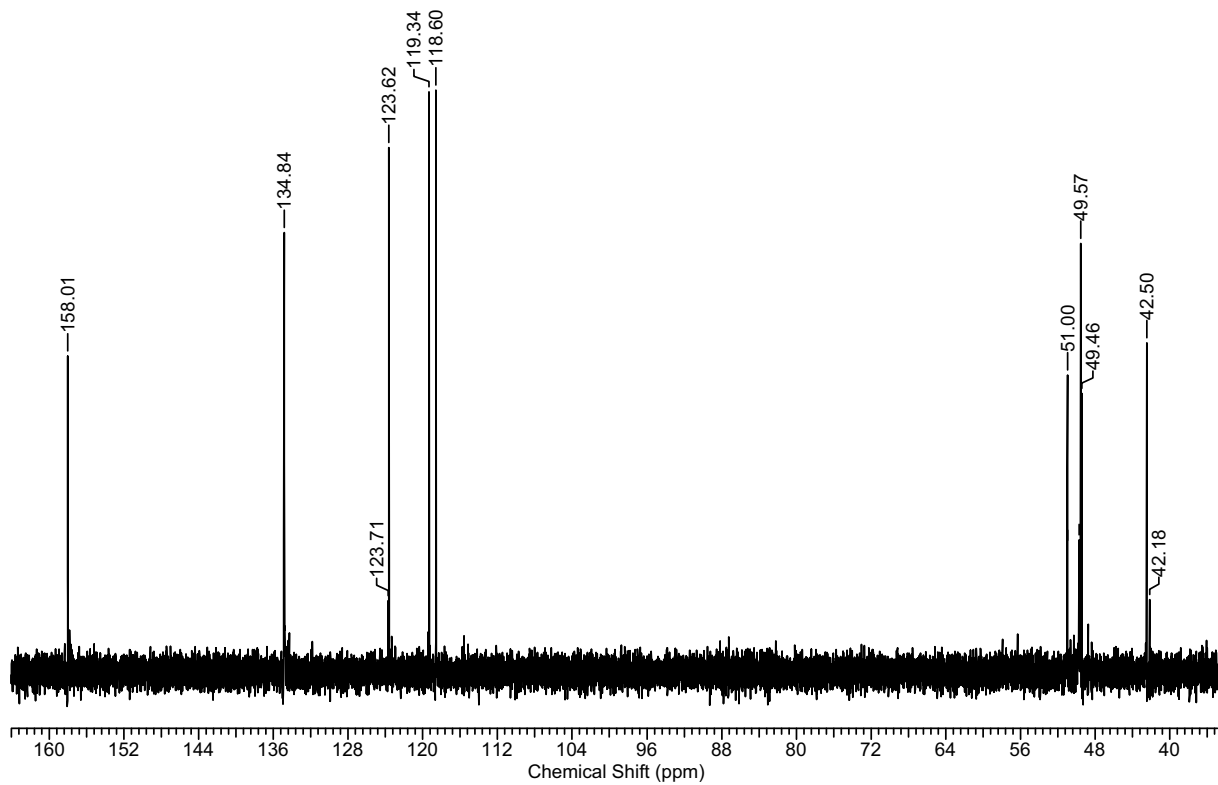
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)

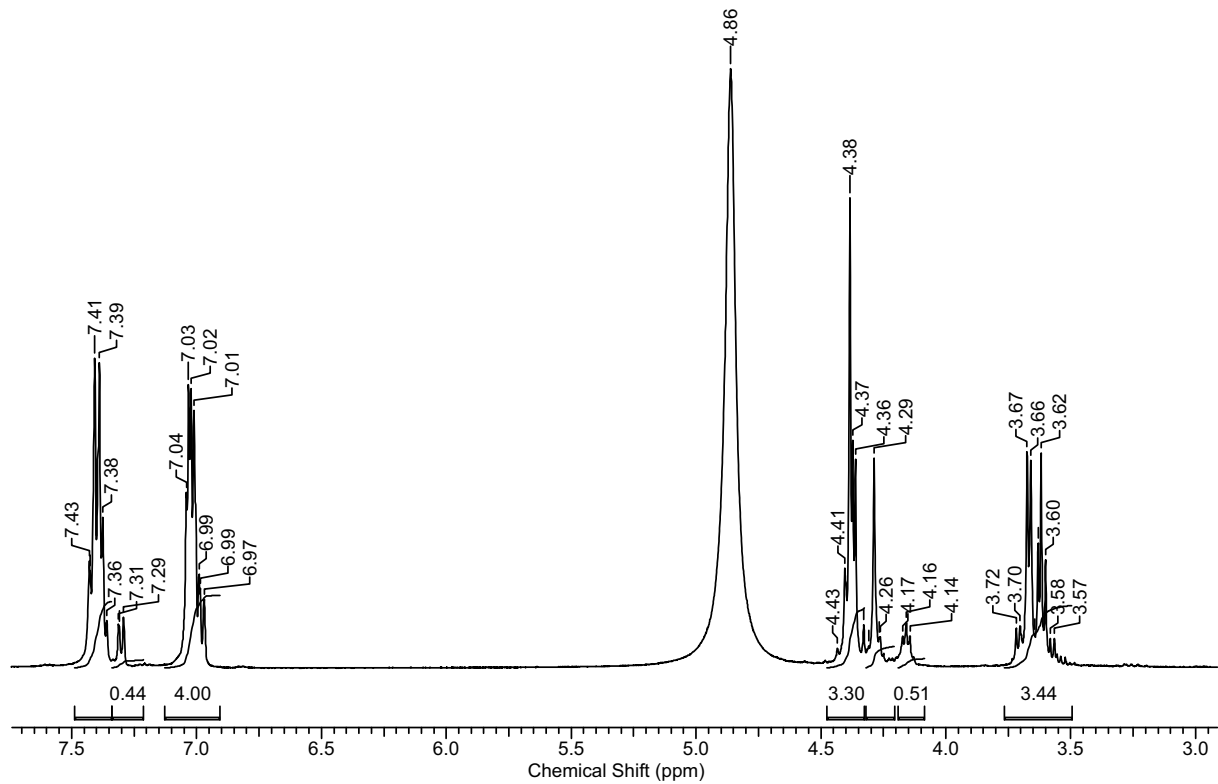
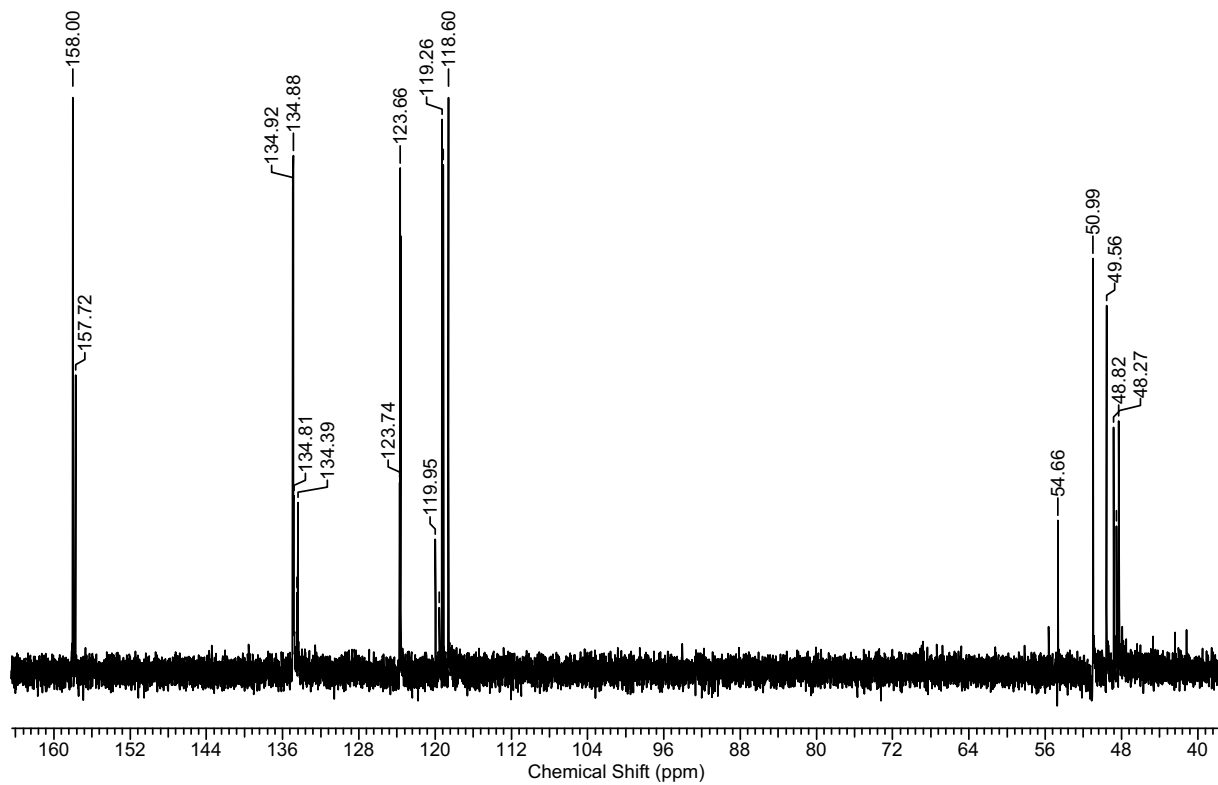


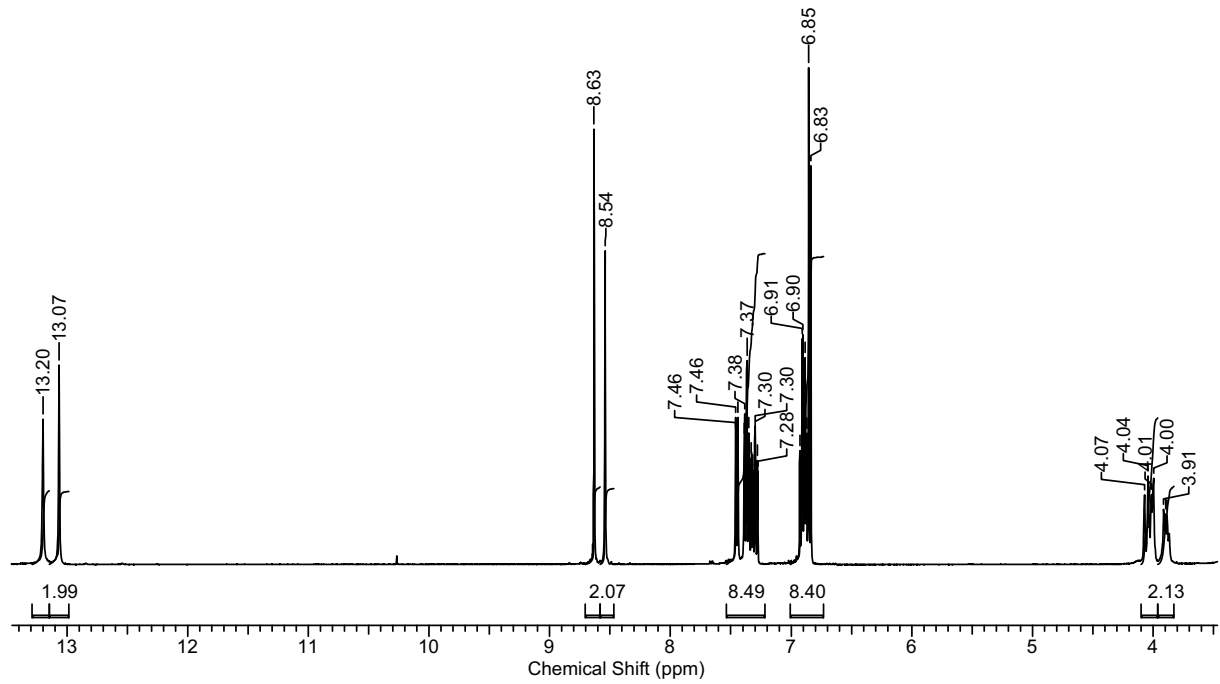
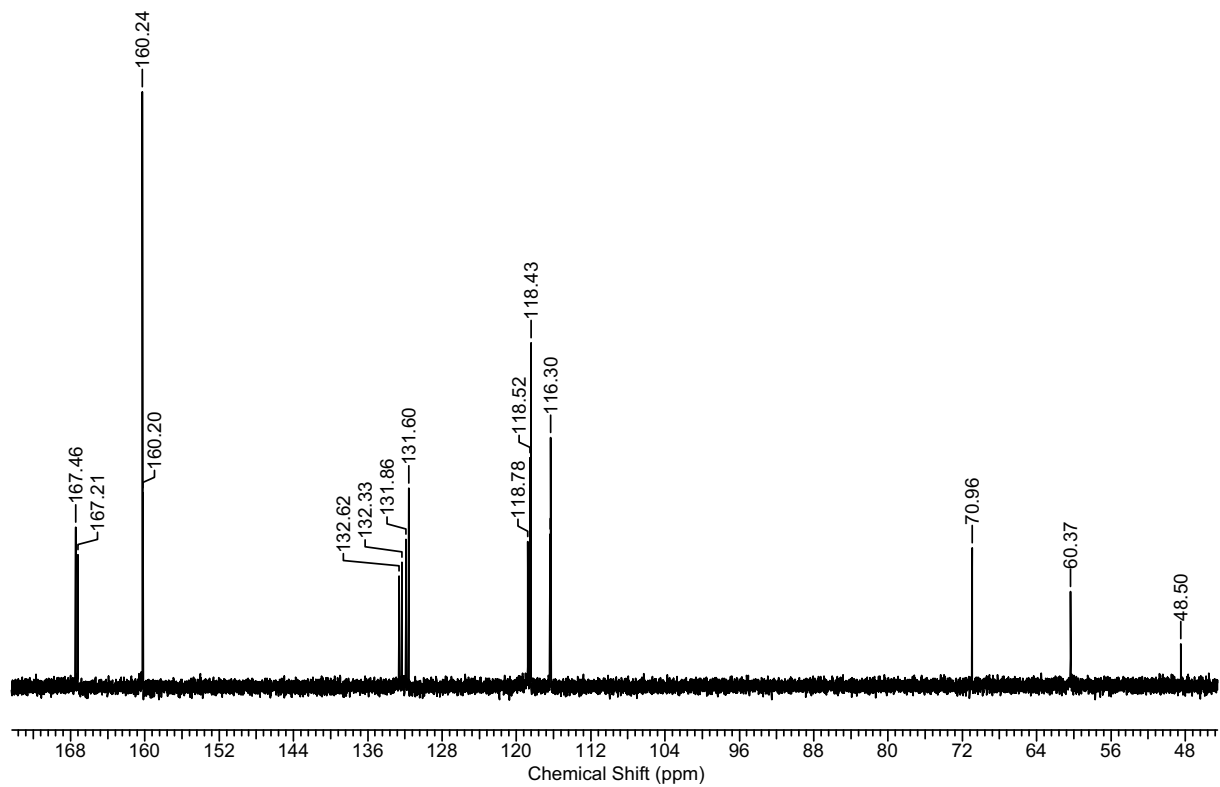
<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)

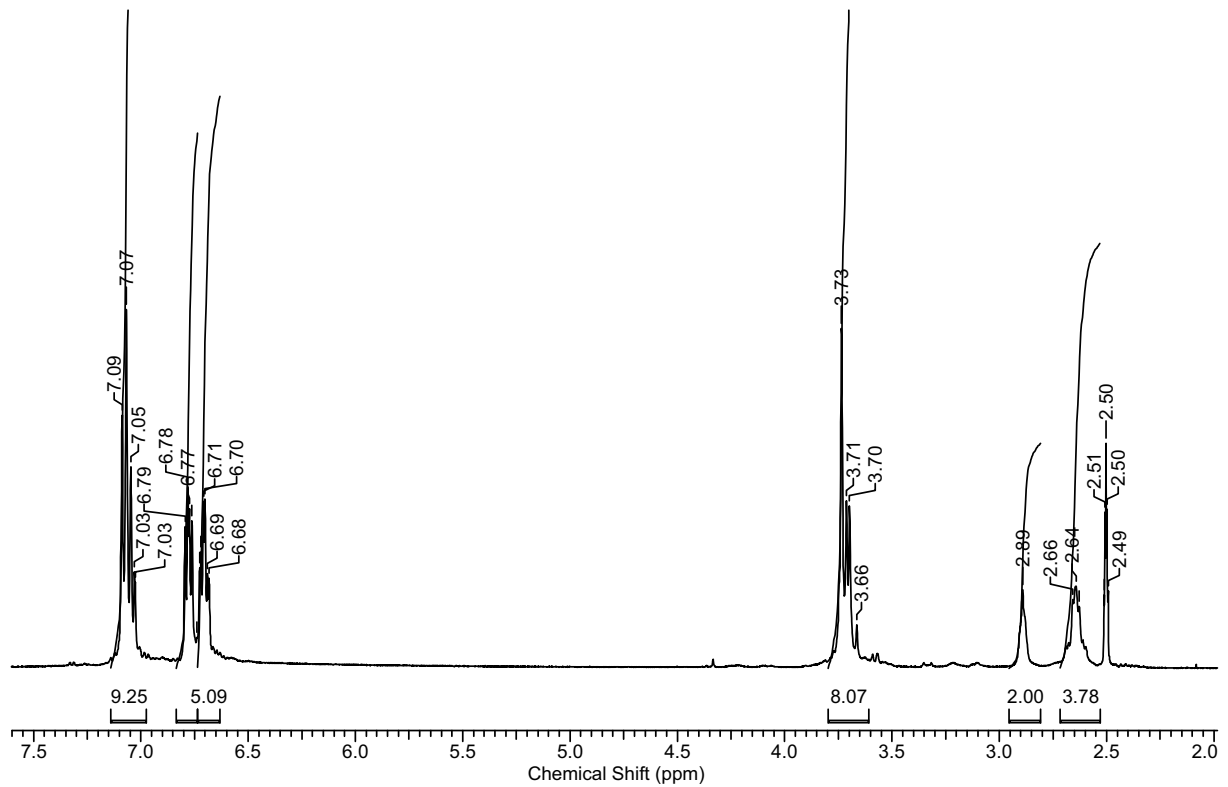
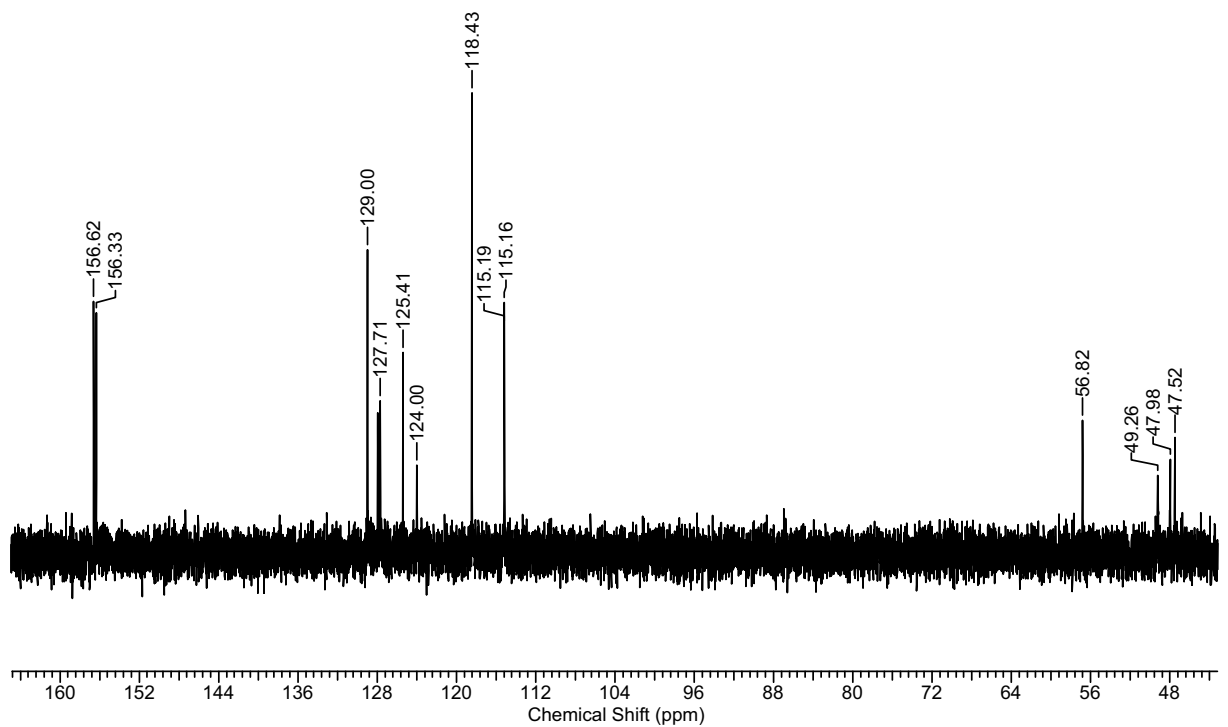


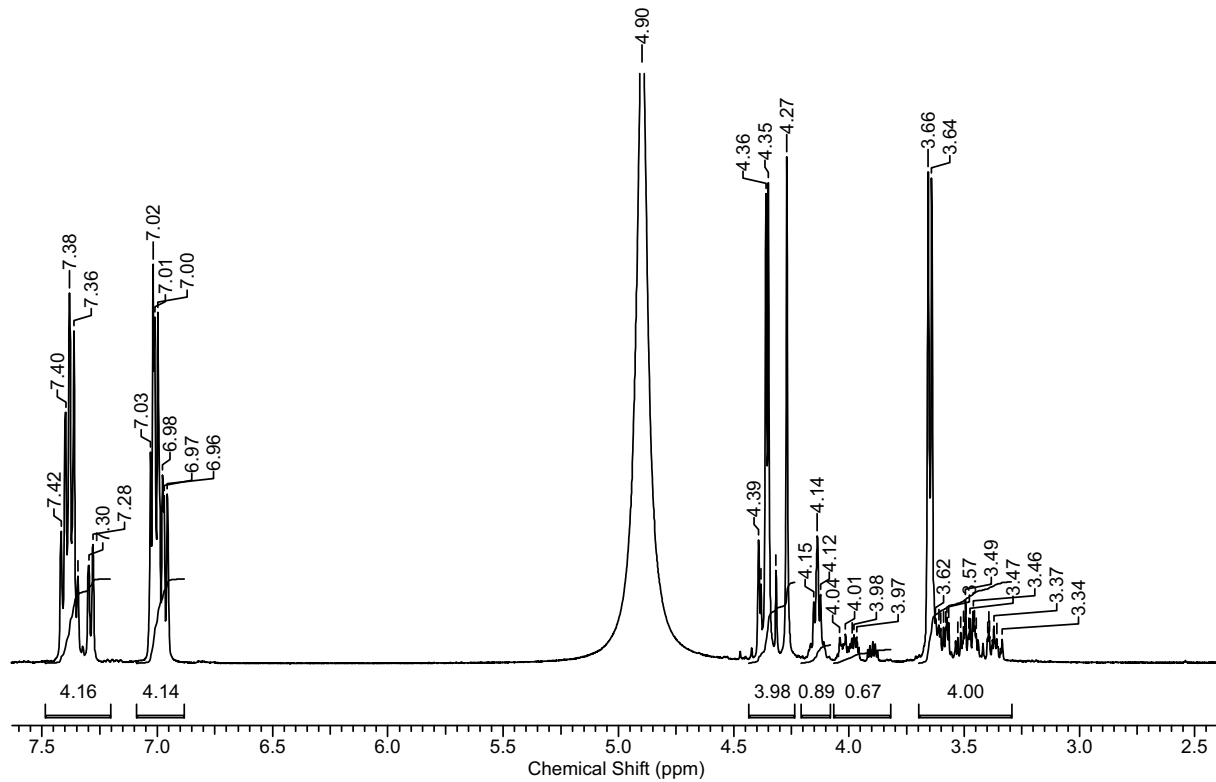
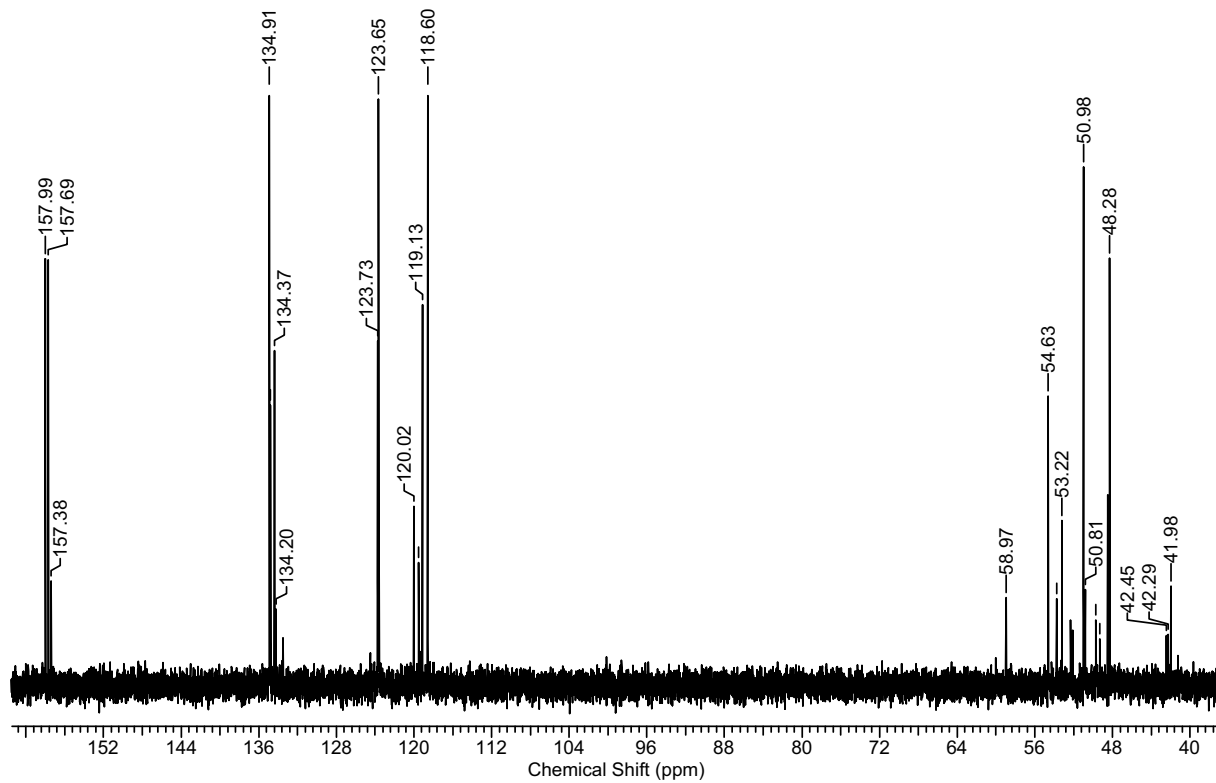
**N,N,N-Tris(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>3</sub>trap]**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O)<sup>13</sup>C NMR (D<sub>2</sub>O)

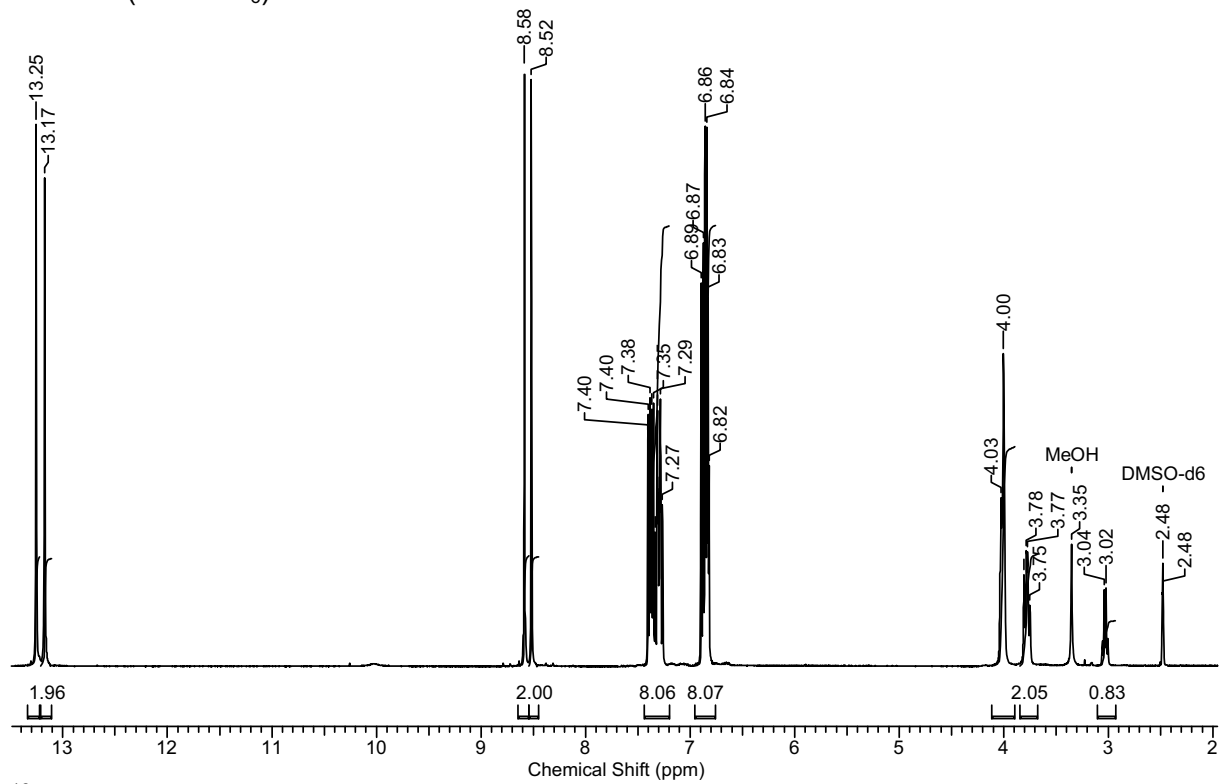
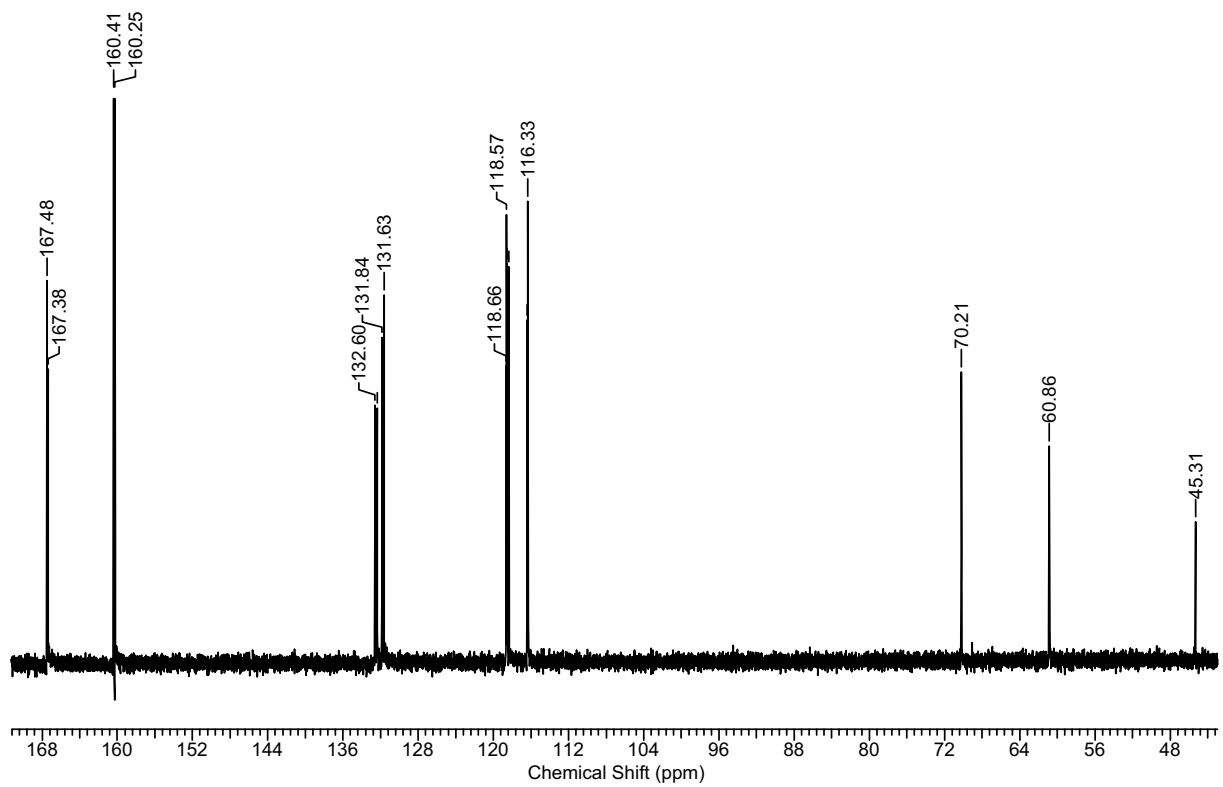
**N<sup>2</sup>-Mono(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>1</sub>trap]**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O)<sup>13</sup>C NMR(D<sub>2</sub>O)

**N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2,3-Triaminopropan [sal<sub>2</sub>trap]**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O)<sup>13</sup>C NMR (D<sub>2</sub>O)

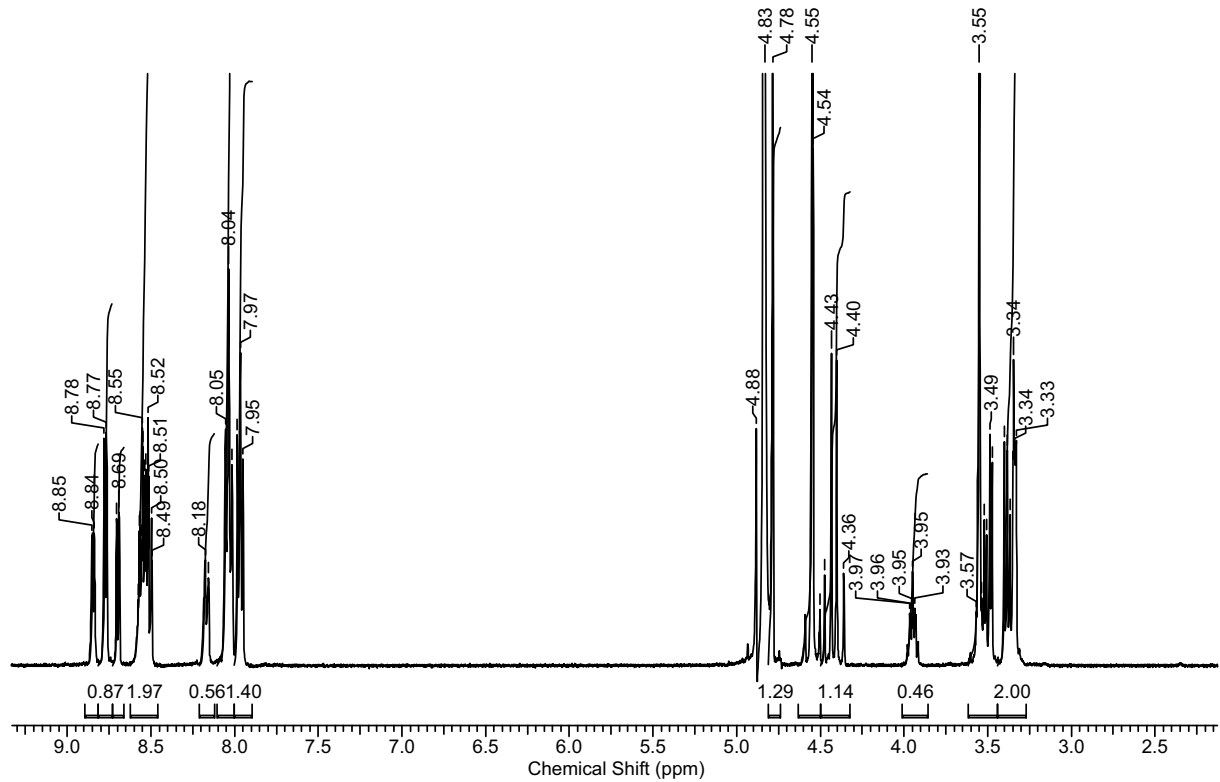
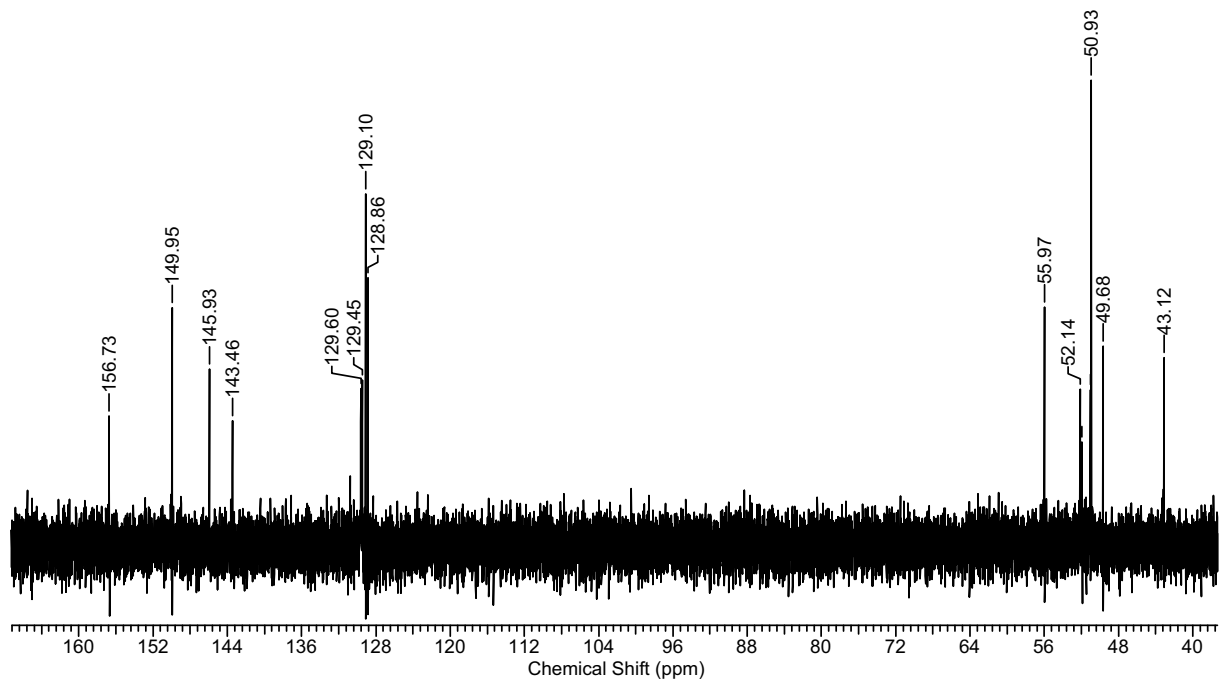
**N,N,N,N-Tetra[*E*-(2-hydroxyphenyl)methylen]-1,2*R*,3*S*-Tetraaminobutan  
[sal<sub>4</sub>etab-IMIN]**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)

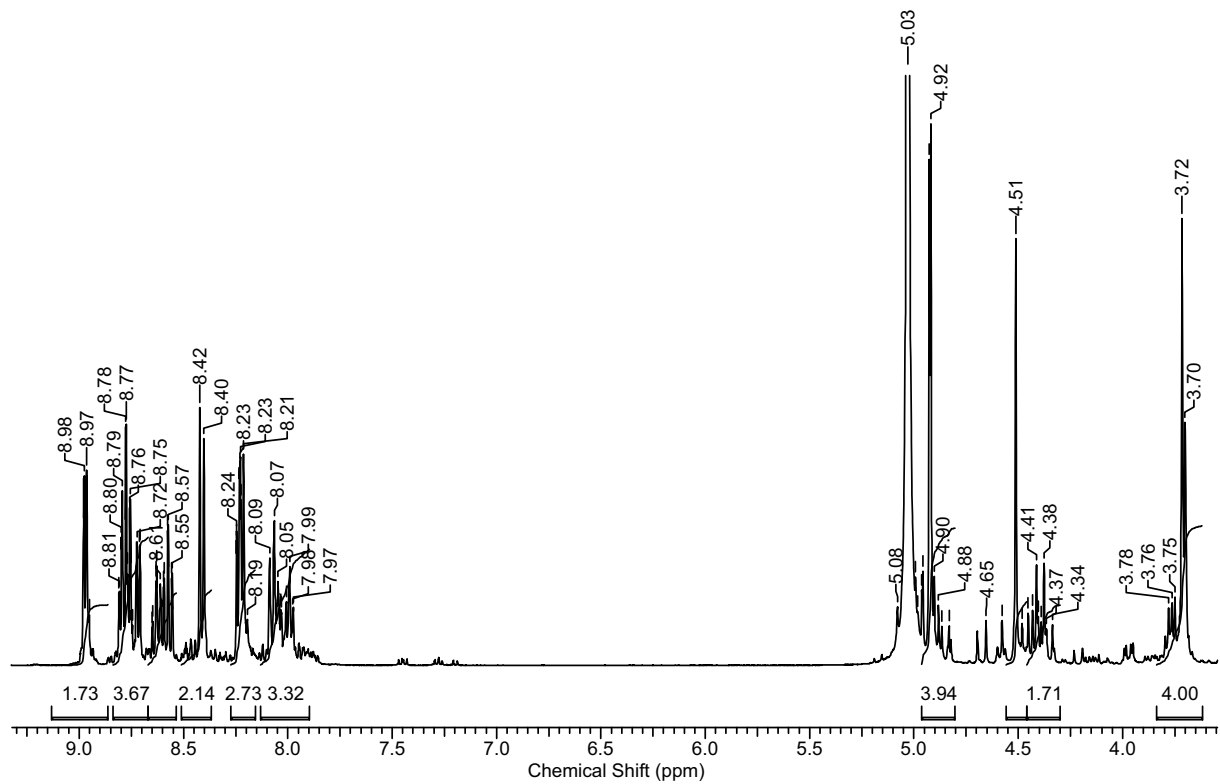
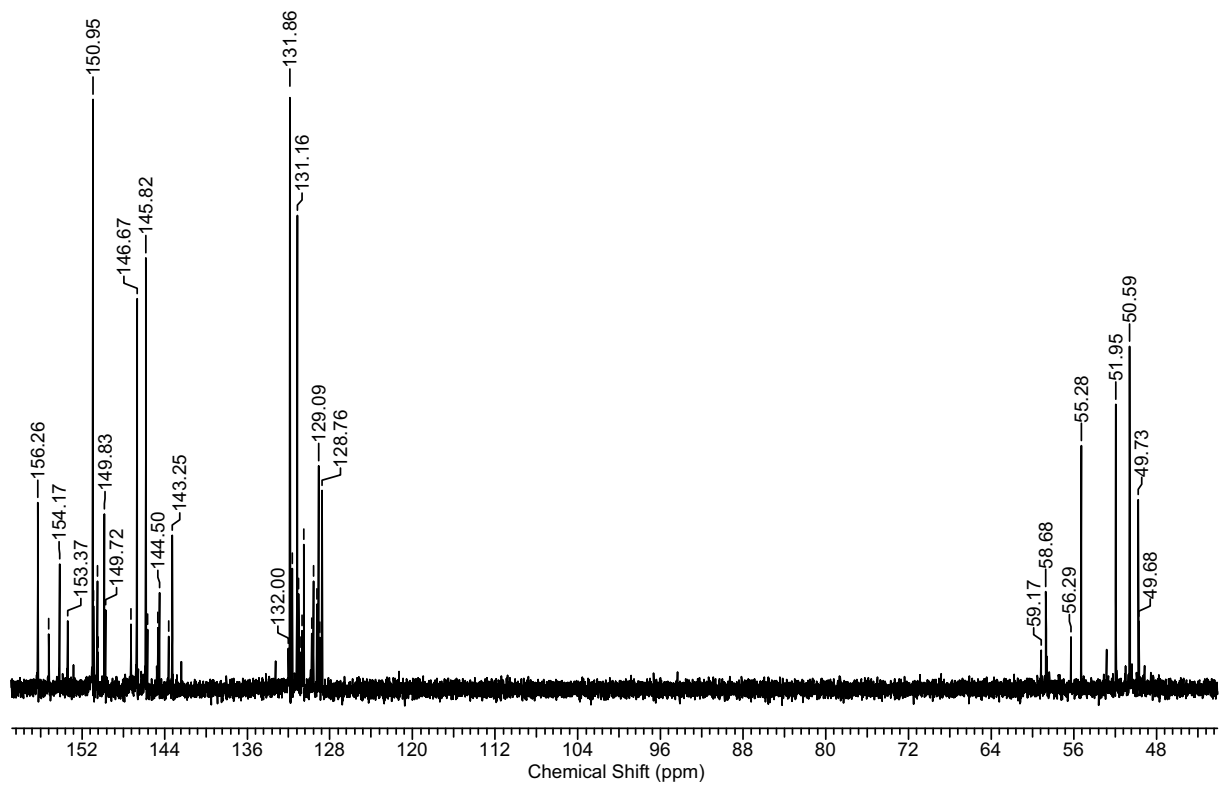
**N,N,N,N-Tetra(2-hydroxybenzyl)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [sal4etab]**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)

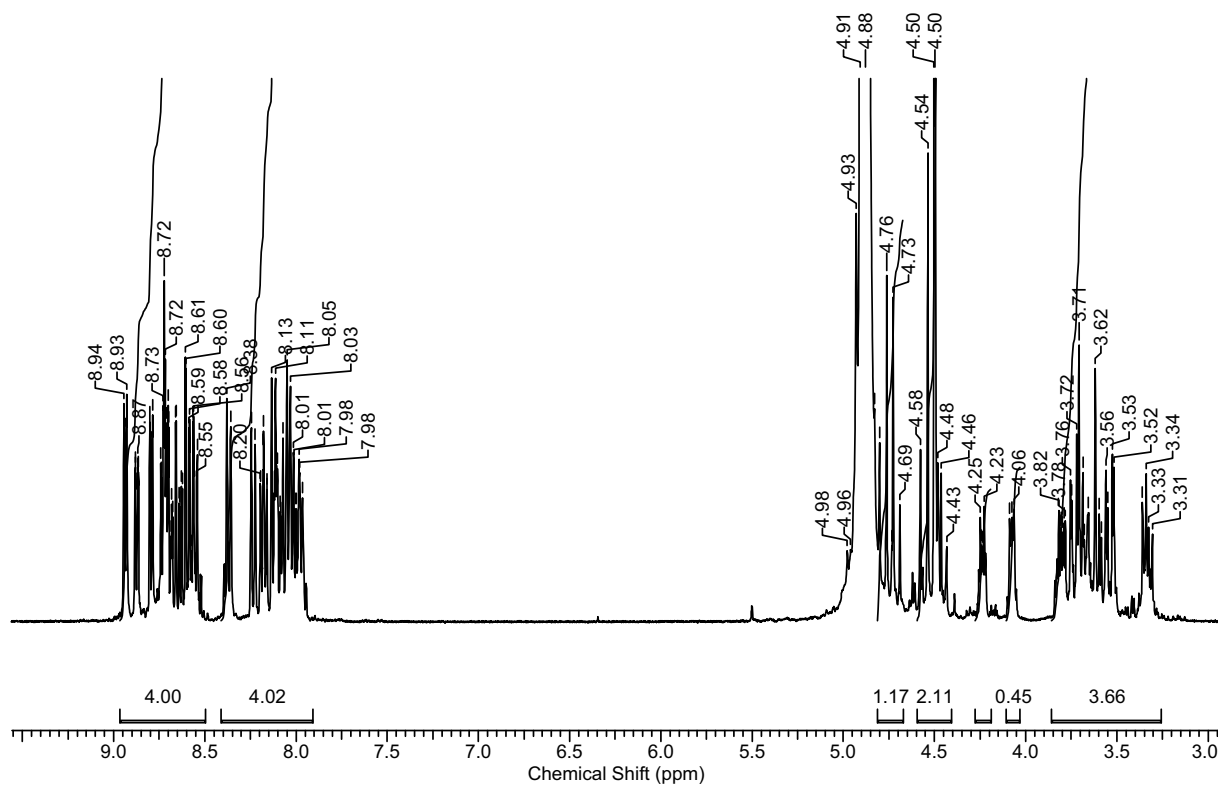
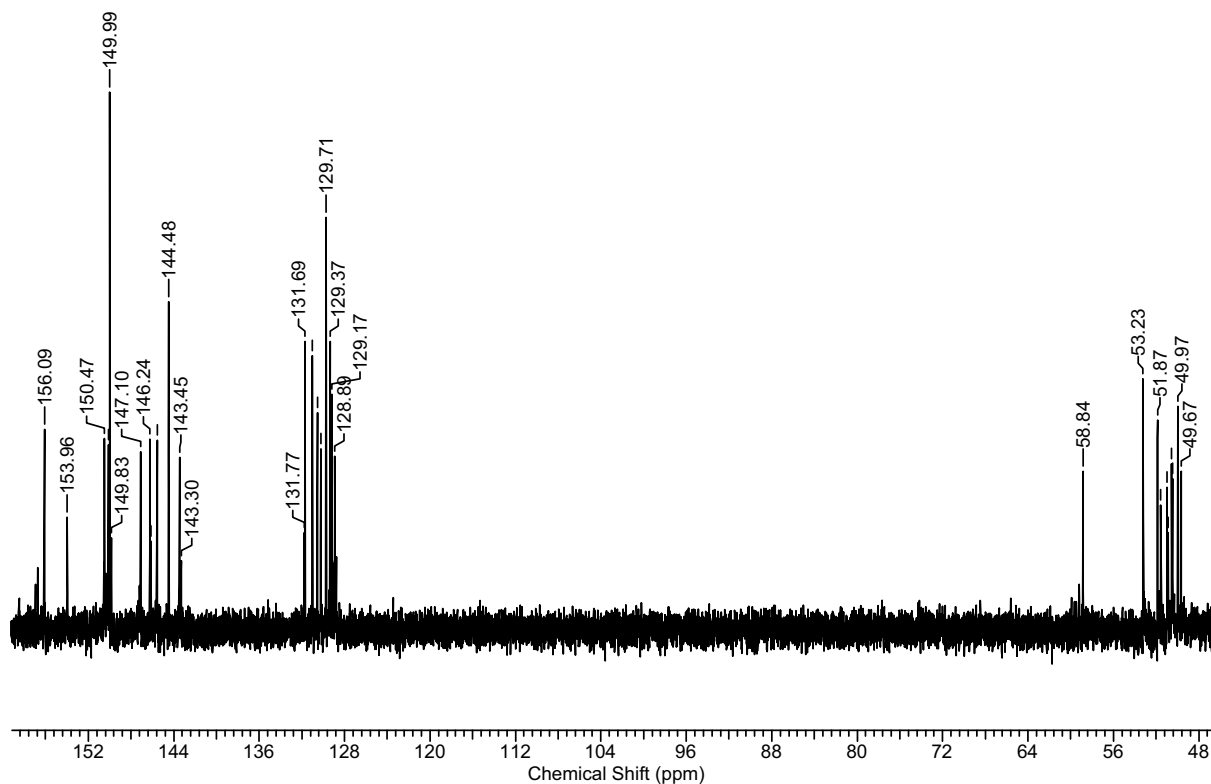
**N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [salzetab]**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O)<sup>13</sup>C NMR(D<sub>2</sub>O)

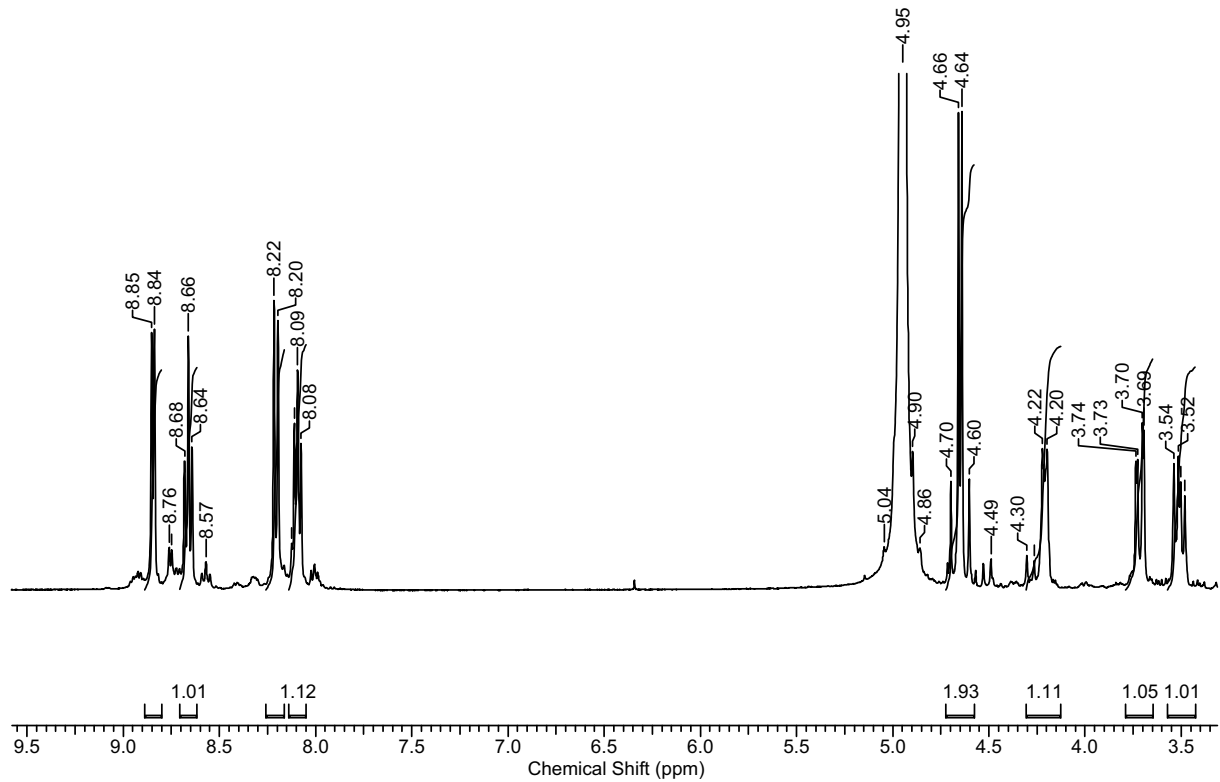
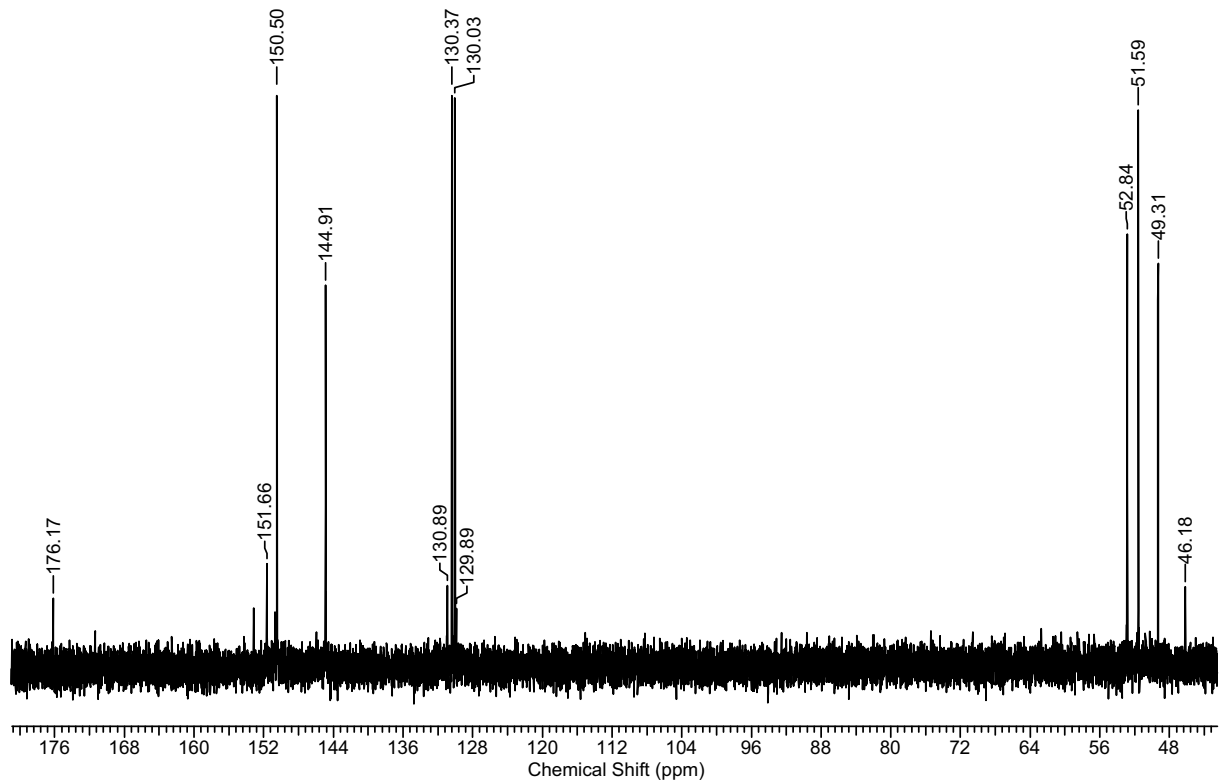
**N,N,N,N-Tetra[*E*-(2-hydroxyphenyl)methylen]-1,2*S*,3*S*-Tetraaminobutan  
[sal<sub>4</sub>ttab-IMIN]**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)

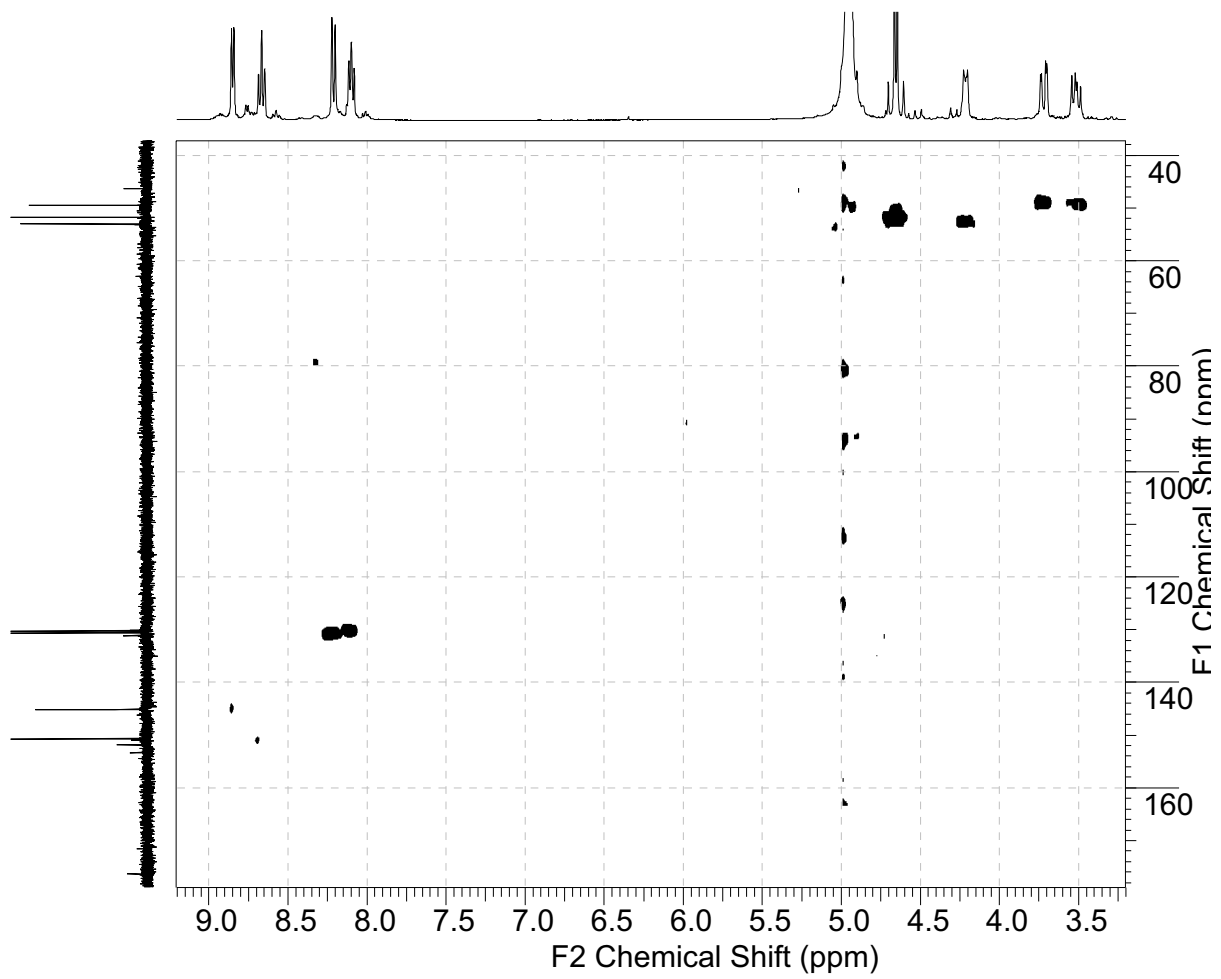


**N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2,3-Triamino-propan [py<sub>2</sub>trap<sub>sym</sub>]**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O)<sup>13</sup>C NMR(D<sub>2</sub>O)

**N,N,N-Tris(2-pyridylmethyliden)-1,2,3-Triaminopropan [py<sub>3</sub>trap]**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O)<sup>13</sup>C NMR(D<sub>2</sub>O)

**N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2*R*,3*S*,4-Tetraaminobutan [py<sub>2</sub>etab]**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O)<sup>13</sup>C NMR (D<sub>2</sub>O)

**N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2S,3S,4-Tetraaminobutan [py<sub>2</sub>ttab]**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O)<sup>13</sup>C NMR(D<sub>2</sub>O)

$^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Cosy ( $\text{D}_2\text{O}$ )

---

## Literaturverzeichnis

---

- 1 Wikipedia – Die freie Enzyklopädie
- 2 M. Wilke, *Waschmittel – Von der Seife zum konfektionierten Pulver*, Naturwissenschaftliche Rundschau, **2004**, 10, 544.
- 3 C. Bliefert: *Umweltchemie*. Wiley-VCH, Weinheim, **1997**
- 4 Wikipedia – Die freie Enzyklopädie
- 5 Henkel, *Schriften des Werksarchivs* 27, 90 Jahre Persil, Düsseldorf, **1997**.
- 6 P. Krings, P. Sandkühler, SÖFW, **2003**, 63.
- 7 Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed., (Hrsg.: J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant), Wiley, New York, **1991**
- 8 R. Hage, A. Lienke, *Angew. Chemie*, **2006**, 118, 12
- 9 N. J. Milne, *J. Sufactants Deterg.*, **1998**, 1, 253
- 10 E. Haslam, *Practical Polyphenolics*, Cambridge University Press, Cambridge UK, **1998**
- 11 K. M. Tompson, W. P. Griffith, M. Spiro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89, 4035
- 12 S.-J. Kim, E. Nara, H. Kobayashi, J. Terao, A. Nagano, *Lipids*, **2001**, 36, 191
- 13 R. C. Mordi, J. C. Walton, G. W. Burton, L. Hughes, K. U. Ingold, D. A. Lindsay, *Tetrahedron Lett*, **1991**, 32, 4203
- 14 a) A. C. Pulla Reddy, B. R. Lokesh, *Mol. Cell. Biochem.*, **1992**, 111, 117  
b) A. C. Pulla Reddy, B. R. Lokesh, *Mol. Cell. Biochem.*, **1994**, 137, 1
- 15 D. Phillips, J. Taylor, R. Lakhanpal, R. Hall, J. Bailey, G. Bevan, J. Lloyd, J. Hoffmeister, D. McKelvey, *J. Soc. Dyers Colour*, **2000**, 116, 229
- 16 A. Meller, *Holzforschung*, **1960**, 14, 129
- 17 A. Zimmer, Dissertation, Saarbrücken **2000**
- 18 Y. V. Mironov, N. G. Naumov, K. A. Brylev, O. A. Efremova, V. E. Fedrov and K. Hegetschweiler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1297-1300
- 19 J. Oakes (Unilever), EP-A-0082563, **1981**, [*Chem. Abstr.*, **1983**, 99, 72622]
- 20 J. Oakes (Unilever), EP-A-0111963, **1982**, [*Chem. Abstr.*, **1984**, 101, 93290]
- 21 C. G. van Kralingen, R. J. Martens, M. E. Rerek, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet (Unilever), EP-B-392592, **1989**, [*Chem. Abstr.*, **1990**, 114, 231053]
- 22 R. J. Martens, E. K. Poels, L. H. Staal, M. R. P. van Vliet, M. M. J. van Zandvoort (Unilever) EP-B-0408131, **1989**, [*Chem. Abstr.*, **1991**, 115, 13680]
- 23 M. Rerek (Unilever), EP-B-0237111, **1986**, [*Chem. Abstr.*, **1997**, 108, 23743]
- 24 K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, issue (22), 110, 7398
- 25 Schlingloff G., Wieprecht T., Heinz U., Schneider A., Dubs M.; Bachmann F., Hazenkamp M., Ehlis T., Vincenzi C., Dannacher J. WO2004039934
- 26 Gans P., Sabatini A., Vacca A., *Talanta*, **1996**, 43 (10), 1739
- 27 A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *Dertermination and Use of Stability Constants, Second Ed.*, VCH, Weinheim, **1992**, p.13-17

- 28 Bates R. G., *Determination of pH*, John Wiley, New York, **1973**, 2nd. Ed. p. 38
- 29 Y. Inoue, A. Purutachi und K. Nakanishi, *J. org. Chemistry* **1966**, *31*, 175
- 30 D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **1963**, *11*, 463
- 31 L. Alderighi, P. Gans, A. Lenzo, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *148*, 311
- 32 a) G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, J. Dannacher, M.-J. Dubs, M. Hazenkamp, G. Richter (Ciba), WO-A-2002088289, **2001** [*Chem. Abstr.* **2002**, *137*, 354716]  
b) G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, J. Dannacher, M.-J. Dubs, M. Hazenkamp, U. Heinz, M. Frey, A. Schneider (Ciba), WO-A-2004007657, **2004** [*Chem. Abstr.* **2004**, *140*, 113271]
- 33 T. Wieprecht et al, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2003**, *203*, 113
- 34 I. A. Salem, M. El-Maazawi, A. B. Zaki, *Int. J. of Chem. Kinetics*, **2000**, 643-666
- 35 R. Pizer, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3027
- 36 H. Irving, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3192
- 37 Database 46: NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes, Version 9  
Prof. Dr. K. Hegetschweiler, Project Director S. Stucky, Project Director, Data Collection and Evaluation, brainframe GmbH, web-layout and program Saarland University, Inorganic Chemistry, Saarland
- 38 T. Riebold, *Dissertation*, Saarbrücken, **2008**
- 39 WHO (2003) *Zinc in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/17).
- 40 A. Zimmer, *Dissertation*, Saarbrücken **2000**
- 41 Y. V. Mironov, N. G. Naumov, K. A. Brylev, O. A. Efremova, V. E. Fedrov and K. Hegetschweiler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1297-1300
- 42 a) D. Reinehr, G. Metzger (Ciba), WO-A-9719162, **1995** [*Chem. Abstr.* **1997**, *127*, 67687];  
b) F. Bachmann, J. Dannacher, M. Hazenkamp, G. Schlingloff, G. Richter, H. Dbaly, R. H. Traber (Ciba), WO-A-200105925, **1999** [*Chem. Abstr.* **2001**, *134*, 133329];  
c) M. Hazenkamp, F. Bachmann, C. Makowka, M.-J. Dubs, G. Richter, G. Schlingloff, J. Dannacher, P. Weingartner (Ciba), WO-A-200053712, **1999** [*Chem. Abstr.* **2000**, *133*, 239758].
- 43 B. Nestler (Clariant), EP-B-869171, **1997** [*Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 291445].
- 44 H. Blum, C. Nitsch, P. Jeschke, J. Haerer, U. Pegolow (Henkel), WO-A-9707191, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 239902].
- 45 M. D. Cohen and S. Flavian, *J. Chem. Soc. B*, **1967**, 334
- 46 Heinz Duerr, *Angewandte Chemie* Nr. 25, **2004**, *116*, 3404.
- 47 K. Nakatani and J. A. Delaire, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2682
- 48 F. G. Mann, W. J. Pope, *Proc. Roy. Soc.*, **1925**, *107*, 80-92
- 49 K. Henrick, M. McPartlin, S. Munjoma, P. G. Owston, R. Peters, S. A. Sangokoya, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 225-227

- 
- 50 A. Zimmer, I. Müller, G. J. Reiß, A. Caneschi, D. Gatteschi, K. Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 2079-2086
- 51 S. Liu, E. Wong, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4268
- 52 A. G. J. Ligtenbarg, A. Hage, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1999**, 2, 807
- 53 R. Eisenberg, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 411
- 54 C. Brown, E. J. Mead, B. C. Subba Rao, *Organic and biological Chemistry*, **1955**, 77, 6209
- 55 A. F. Abdel-Magid, K. G. Carson, B. D. Harris, C.A. Maryanoff, R. D. Shah, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 3849-3862
- 56 R. L. Willer, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 5105-5154
- 57 A. Zimmer, I. Müller, G. J. Reiß, A. Caneschi, D. Gatteschi, K. Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 2079
- 58 J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin **2003**, 523
- 59 H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London*, **1937**, A 161, 220
- 60 R. L. Willer, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 5105-5154
- 61 A. Zimmer, I. Müller, G. J. Reiß, A. Caneschi, D. Gatteschi, K. Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 2079
- 62 S. Alvarez, M. Llunell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 3288
- 63 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, C. G. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349
- 64 B. F. Hoskins, F. D. Whillians, *Coord. Chem. Rev.*, **1972**, 9, 365
- 65 U. Heinz, *Dissertation*, Saarbrücken, **2001**
- 66 S. Stucky, *Dissertation*, Saarbrücken, **2005**
- 67 H. L. Schläfer., W. Schaffernicht, *Angew. Chemie*, **1960**, 17, 618-626
- 68 D. Martin, A. Weise, H.-J. Niclas, *Angew. Chemie*, **1967**, 8, 340-357
- 69 Quian X, Han B., Liu Y., Liu R., *Journal of Solution Chemistry*, **1995**, 24(119), 1183-1189
- 70 Steinhauser S., Heinz U., Bartholomä M., Weyhermüller T., Nick H., Hegetschweiler K., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 21, 4177-4192
- 71 a) R. Delgado, J. J. r. Frausto Da Silva, M. T. S. Amorim, M. F. Cabral, S. Chavez, J. Costa, *Anal. Chim. Acta*, **1991**, 245, 271
- b) R. Lumry, E. L. Smith, R. R. Glantz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 4330
- 72 A. Ries, Diplomarbeit, Saarbrücken, **1997**
- 73 P. Caravan, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 236-248
- 74 HyperChem Professional Release 7.51 for Windows, Hypercube Inc., Florida USA, **2003**
- 75 S. Weiner, P. Kollmann, D. Case, U. Singh, C. Ghio, G. Alagona, Jr.S. Profeta, P. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 765
- 76 W. Cornell, P. Cieplak, C. Bayly, I. Gould, K. Jr. Merz, D. Ferguson, D. Spellmeyer, T. Fox, J. Caldwell, P. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5179



- 
- 77 P. Comba, T. W. Hambley, *Molecular Modeling of Inorganic Compounds*, VCH, Weinheim, **1995**
- 78 J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin **2003**, 643
- 79 A. M. Goeminne, Z. Eeckhaut, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1971**, 80, 605
- 80 E. Hoyer, *Chem. Ber.*, **1960**, 93, 2475
- 81 J. O. Barger, R. D. Zachariasen, J. K. Romary, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, 31, 1019
- 82 P. Donatsch, K. H. Gerber, A. Zuberbuhler, S. Fallab, *Helv. Chim. Acta*, **1970**, 53, 262
- 83 a) G. M. Sheldrick, *SHELXS97, Programm for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**  
b) G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Programm for the Refinement of crystal structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**
- 84 K. Hegetschweiler, *TITKURVE Programm Titrationskurven Version 1.1*, unveröffentlicht **1993**
- 85 ScienTec GmbH, *MESLABOR*, Saarbrücken **2002**
- 86 L. Alderigi, P. Gans, A. Lenzo, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 184, 311
- 87 S. Weiner, P. Kollmann, D. Case, U. Singh, C. Ghio, G. Alagona, Jr.S. Profeta, P. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 765
- 88 W. Cornell, P. Cieplak, C. Bayly, I. Gould, K. Jr. Merz, D. Ferguson, D. Spellmeyer, T. Fox, J. Caldwell, P. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5179